

修士論文

# RF イオントラップを用いた 分子イオンの光解離反応の研究

大阪大学大学院理学研究科物理学専攻松尾研究室  
豊田 岐聡

# 目次

1 章	はじめに .....	1
2 章	Paul Trapの原理 .....	3
2.1	Paul Trap中のイオンの運動 .....	3
2.2	閉じ込められたイオンによる摂動 .....	6
2.3	閉じ込められたイオンの密度 .....	6
2.4	トラップ電極の形状 .....	8
3 章	Paul Trapを用いた質量分析法 .....	10
3.1	Time - of - Flight 法(TOF法) .....	10
3.2	Paulトラップの安定領域を用いた質量分析法 .....	15
3.3	rf共鳴排出法 (rf Resonant Ejection) (周波数掃引) .....	17
3.4	rf共鳴排出法 (閉じ込め用RFの振幅掃引) .....	20
4 章	ヨウ素分子イオンの蓄積と光解離 .....	25
4.1	Paul Trapによるヨウ素分子イオンの蓄積 .....	25
4.2	ヨウ素分子イオンの蓄積寿命 .....	28
	(I)測定手順 .....	28
	(II)測定結果 .....	28
	(III)考察 .....	30
4.3	アルゴンレーザー光の波長による解離度の違い .....	32
	(I)測定手順 .....	32
	(II)測定結果 .....	32
	(III)考察 .....	34
4.4	$I_2^+$ 解離のレーザー光 (457.9nm) パワー依存性 .....	36
	(I)測定手順 .....	36
	(II)測定結果 .....	36
	(III)考察 .....	36
4.5	$I_2^+$ 解離のレーザー光 (457.9nm) 照射時間依存性 .....	40
	(I)測定手順 .....	40
	(II)測定結果 .....	40
	(III)考察 .....	40
5 章	色素分子イオンの蓄積と光解離 .....	43
5.1	色素分子イオンの蓄積 .....	43
5.2	色素分子イオンの光解離 .....	48

(I)測定手順.....	48
(II)測定結果.....	48
(III)考察.....	48
5.3 ローダミン6Gイオンの解離のレーザー光パワー依存性.....	51
(イオン化3秒後より解離用レーザー光を入射しはじめた場合).....	51
(I)測定手順.....	51
(II)測定結果.....	51
(III)考察.....	51
5.4 ローダミン6Gイオンの解離のレーザー光照射時間依存性.....	55
(イオン化3秒後より解離用レーザー光を入射しはじめた場合).....	55
(I)測定手順.....	55
(II)測定結果.....	55
(III)考察.....	55
5.5 ローダミン6Gイオンの解離のレーザー光パワー依存性.....	59
(イオン化と同時に解離用レーザー光を照射した場合).....	59
(I)測定手順.....	59
(II)測定結果.....	60
(III)考察.....	60
5.6 イオン化後解離用レーザーを照射するまでの時間依存性.....	64
(I)測定手順.....	64
(II)測定結果.....	64
(III)考察.....	64
5.7 ローダミン6Gイオンの解離のバッファーガス圧依存性.....	65
(I)測定手順.....	65
(II)測定結果.....	65
(III)考察.....	68
6章 まとめ.....	69
6.1 Paul trapを用いた質量分析法.....	69
6.2 ヨウ素分子イオンの光解離.....	69
6.3 色素分子イオンの光解離反応.....	70
6.4 今後の課題.....	71
謝辞.....	72
参考文献.....	73

# 1 章 はじめに

イオントラップとは、真空中に電磁場からなるポテンシャルの「わな」(trap)をしかけ、イオンをその空間内に3次的に閉じ込める技術および装置の総称である<sup>1),2),3)</sup>。このトラップポテンシャルを形成する方法には、交流電場を用いるものと、静電場および静磁場を用いるものがある。前者はポールトラップ(Paul trap)またはrfイオントラップ(rf ion trap)、後者はペニングトラップ(Penning trap)と呼ばれている。イオントラップによりイオンは理想的には半永久的に閉じ込められることになる。

Paul trapはV. W. Paulにより考案された<sup>4)</sup>。PaulはこのPaul trapの発明とイオントラップを用いたイオンや電子の閉じ込めを行い<sup>1),2)</sup>、各種の原子物理実験への応用の道を開いたD. G. Dehmeltと共に1989年ノーベル物理学賞を受賞している<sup>5)</sup>。

近年、イオントラップとレーザークーリング<sup>3)</sup>(laser cooling:光子の運動量で原子の並進運動エネルギーを下げる)を併用することにより、蓄積されたイオンを数十 $\mu$ K程度まで冷却することが可能となり、イオンのスペクトルをドップラー効果による広がりのない状態で測定することが出来るようになった。このため、イオントラップは次世代の周波数標準器として各国の国立標準研究所などで盛んに研究されている。

また、このように極低温に冷却された数個のイオンは、各々のクーロン力とトラップポテンシャルにより、疑似結晶を形成することが報告されている<sup>6)</sup>。この疑似結晶は、クラスター、ウィグナー結晶の形成や強結合プラズマにおける協同現象の理解に役立つのではないかと注目されている。

また、Paul trapではイオンはrf場の中で周期的な力を受けることになるが、特定の質量、電荷比を持った荷電粒子にとっては時間平均をとると、この変動場はトラップ中心が底となる疑似ポテンシャルに置き換えることが出来る。したがって、あるトラップ条件で閉じ込められるイオン種は限定される。つまりPaul trapは質量選別器としての機能を持っている(Penning trapも同様の質量選別機能がある)。原理的には四重極質量分析器の質量分析フィルターと同じであるが、3次的にイオンを長時間蓄積しておけるところが特徴である。イオントラップは小型で安価であり、またMS/MSが同一空間内で容易に行えるという

ことで、イオントラップを高分解能・高感度の質量分析計として用いる研究も行われている<sup>7),8),9)</sup>。最近では高分子量の有機物や生体分子もMALDI(matrix assisted laser desorption ionization)法により、ソフトにイオン化することが可能になっている。MALDI法はパルスレーザーでイオン化するため、イオンパルスが容易に生成できるため飛行時間型質量分析計と組み合わせて用いられることが多い。しかしMALDI法により生成されたイオンには初期エネルギー・速度のばらつきが大きいため分解能が悪いという問題点がある。そこでMALDI法により生成されたイオンを一度イオントラップに蓄積してエネルギー・速度のばらつきを抑え、高分解能を得ようという試みも行われている<sup>10)</sup>。

本論文では、2章に当研究を行う上で必要なPaul trapの基本原理について述べる。3章では実際に行ったPaul trapを用いた種々の質量分析技法（Time-of-flight法、安定領域を用いた方法、rf共鳴排出法等）に関する実験を行った。それぞれの技法には、分解能・定量性などに長所・短所があり、これらについて詳しく述べる。さらに4章・5章では3章で述べた質量分析法を応用して行った分子イオンの光解離反応について述べる。

イオントラップでは、イオンを真空中に孤立した状態で長時間蓄積しておけるため、イオンの反応時間の長い現象を観測することが可能である。液体中や固体中の場合とは異なりまわりの媒質からの相互作用をほとんど受けないため、孤立した状態のイオンについての情報を得ることが可能であり、さまざまな原子イオンに関してイオントラップを用いた分光学的研究が行われている。しかし分子イオンに関してはこれまでレーザークーリングを直接適用できないため、レーザー分光を行いにくいということであまり研究対象となっておらず、エネルギー状態などについて詳しく調べられたデータがほとんどない。そこで筆者はレーザー光による分子イオンの光解離をイオントラップを用いることで観測し、分子イオンのエネルギー状態・緩和過程に関する情報を得ようと考えた。まず比較的解析が容易な2原子分子のヨウ素分子イオンについて4章で調べ、これを応用してさらに複雑な色素分子イオンについて5章で調べた。

## 2章 Paul Trapの原理

### 2.1 Paul Trap中のイオンの運動

rfイオントラップの原理とトラップ中でのイオンの運動は、Dehmeltによって詳しく論じられている<sup>1)</sup>。ここでは、本実験と関係のあることのみ簡潔に述べる。

Paul trap本体は図2-1に示すようにリング電極と一对のエンドキャップ電極からなっている。イオンは、これら3つの電極に囲まれた空間に閉じ込められる。

各電極は図2-1に示すようにz軸に関して回転対称で、それらの内面は次式で表される回転双曲面になっている。

$$\pm \frac{r^2}{r_0^2} \mp \frac{z^2}{z_0^2} = 1 \quad (2.1)$$

ここで $r_0$ はリング電極の内面の最小半径で、 $2z_0$ はエンドキャップ間の最短距離である。なお $r_0$ と $z_0$ の間には次式の関係が成り立つ。

$$2z_0^2 = r_0^2 \quad (2.2)$$

トラップ電極のうち、リング電極に直流電圧 $+V_{dc}$ を、2枚のエンドキャップ電極に共に $-V_{dc}$ を印加した場合、トラップ空間内でのポテンシャルは次式のようになる。

$$\psi(r, z) = \frac{V_{dc}}{r_0^2} (r^2 - 2z^2) \quad (2.3)$$

$\psi(r, z)$ の様子を図2-2に示す。このポテンシャルではイオンを $r$ 方向には閉じ込めようとする力が働くが、 $z$ 方向には逆にイオンをトラップ外に逃がすような力を及ぼす。しかしリング電極とエンドキャップ間に印加する電圧を交流にした場合、 $r$ 方向の電場の向きと $z$ 方向の電場の向きは交流電圧の位相に応じて周期的に反転する。したがって、トラップ空間内のイオンは $r$ 方向の中心力と $z$ 方向の中心力を交互に受けることになる。今、リング電極とトラップ電極の間に角振動数 $\Omega$ 、振幅 $V_{ac}$ の交流電圧と直流電圧 $V_{dc}$ を印加すると、トラップ内のポテンシャルは、式(2.3)の $V_{dc}$ を $V_{ac} \cos(\Omega t) + V_{dc}$ に置き換えることにより、

$$\psi(r, z) = \frac{V_{ac} \cos(\Omega t) + V_{dc}}{r_0^2} (r^2 - 2z^2) \quad (2.4)$$

となる。よって、トラップ中に質量 $m$ 、電荷 $e$ のイオンがただ1個存在すると

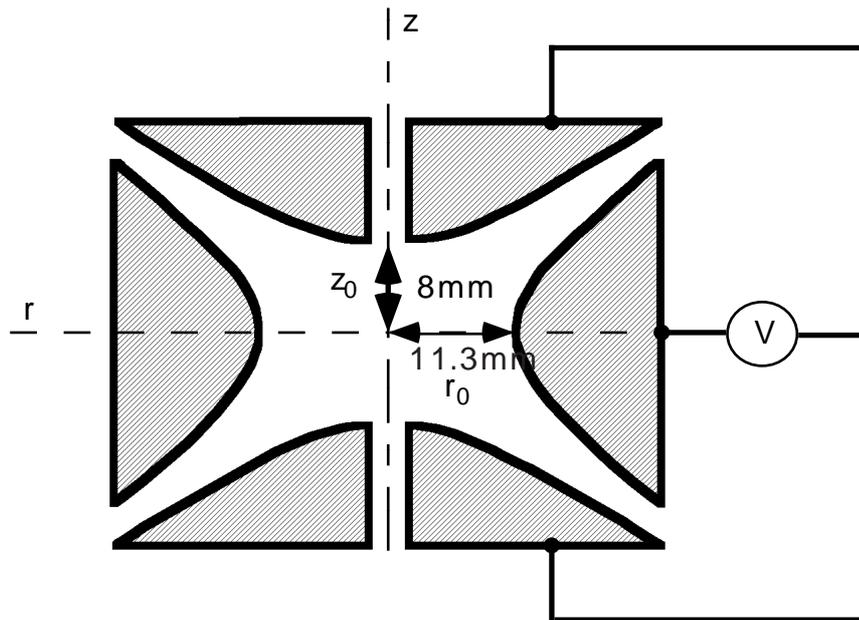


図2-1 イオントラップ電極．z軸に関して回転対称な3個の電極で構成されている．

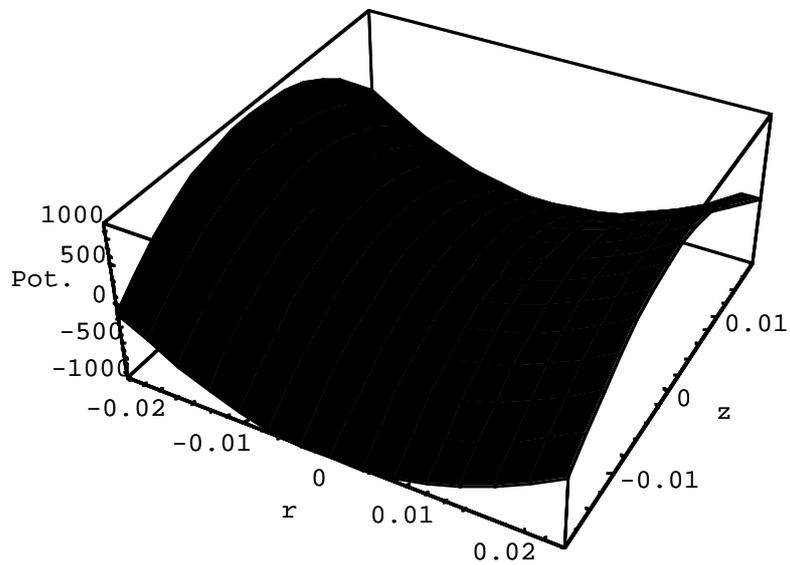


図2-2 トラップ空間内のポテンシャル．リング電極に $+V_{dc}$ を，2枚のエンドキャップ電極に共に $-V_{dc}$ を印加した場合．

き，そのイオンの運動方程式は， $r, z$ 方向についてそれぞれ

$$\begin{cases} \frac{d^2 z}{dt^2} - 2 \frac{V_{ac} \cos(\Omega t) + V_{dc}}{r_0^2} \frac{e}{m} z = 0 \\ \frac{d^2 r}{dt^2} - \frac{V_{ac} \cos(\Omega t) + V_{dc}}{r_0^2} \frac{e}{m} r = 0 \end{cases} \quad (2.5)$$

と書ける．式(2.5)において，

$$\begin{cases} \tau = \frac{\Omega t}{2} \\ a_z = -2 a_r = -\frac{8 e V_{dc}}{m r_0^2 \Omega^2} \\ q_z = -2 q_r = \frac{4 e V_{ac}}{m r_0^2 \Omega^2} \end{cases} \quad (2.6)$$

のように変数変換すると，(2.5)の2式は次のように同じ形の方程式で表される．

$$\frac{d^2 u_i}{d\tau^2} + (a_i - 2 q_i \cos 2\tau) u_i = 0 \quad (i = r, z) \quad (2.7)$$

この方程式はMathieuの方程式と呼ばれ，その解は詳しく解析されている．Mathieuの方程式の一般解は次式で与えられる．

$$u_i(\tau) = A \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \cos(2n + \beta_i) \tau + B \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \sin(2n + \beta_i) \tau \quad (2.8)$$

$A$ と $B$ は初期条件で決まり， $C_{2n}$ は $a_i$ と $q_i$ の関数である．この方程式は $a_i, q_i$ が図2-3に示した安定領域内であれば安定である．図2-3はスタビリティダイアグラムと称され，この安定領域内で $\beta_i$ は0から1までの範囲で変化する無次元の数である．一般解(2.8)式は，角周波数 $\omega_i$ と $\omega_i + n \Omega (n = 0, 1, \dots)$ を持った調和振動からなる．ただし $\omega_i = \beta_i \Omega / 2$ である．

$a_i, q_i \ll 1$ の場合，(2.7)式は断熱近似により解析的に解くことができ，その解は

$$u_i(t) = A_0 \left( 1 + \frac{q_i}{2} \cos \Omega t \right) \cos \omega_{0i} t \quad (2.9)$$

where,

$$\omega_{0i} = \frac{\beta_i \Omega}{2}$$

$$\beta_i^2 = a_i + \frac{q_i^2}{2}$$

となる．この運動は(2.10)式で与えられるポテンシャル中におかれた質量 $m$ ，電荷 $e$ の粒子の運動と同じである．

$$\psi_{eff} = \frac{m \Omega^2}{8 e} \left( \beta_r^2 r^2 + \beta_z^2 z^2 \right) \quad (2.10)$$

Paul trap中でのイオンの運動をシミュレーションしたものを図2-4に示す．(2.9)式より明らかのように，イオンは周波数 $\omega_{0i}$ の調和振動を行い，その運動の振幅は閉じ込め用RFの角周波数 $\Omega$ で変調されたものである．

## 2.2 閉じ込められたイオンによる摂動

閉じ込められたイオンは，お互い相互作用を行う．そのため，閉じ込め用の電場のポテンシャルが少し変化する．簡単なために，閉じ込められたイオンは密度 $n$ で球状に分布しているとすると，空間電荷によるポテンシャル $U$ は，

$$U = -\frac{n e}{6 \epsilon_0} (r^2 + z^2) \quad (2.11)$$

と表される．Paul trapの場合，個々のイオンは(2.12)式のように変形されたポテンシャル $\psi'_{eff}$ 中で運動することになる．

$$\psi'_{eff} = \psi_{eff} + U \quad (2.12)$$

これにより，イオンの調和振動の角周波数も，

$$\omega'_{0i}{}^2 = \omega_{0i}^2 - \frac{2 n e^2}{3 \epsilon_0 m} \quad (2.13)$$

のようにシフトする．

## 2.3 閉じ込められたイオンの密度

閉じ込められたイオンの最大密度 $n_{max}$ は，各々のイオンの作る電場が，閉じ込め用外部電場を打ち消すという条件で決まる．そこで $\psi_i$ をイオンの作る空間電荷のポテンシャルであるとすると，

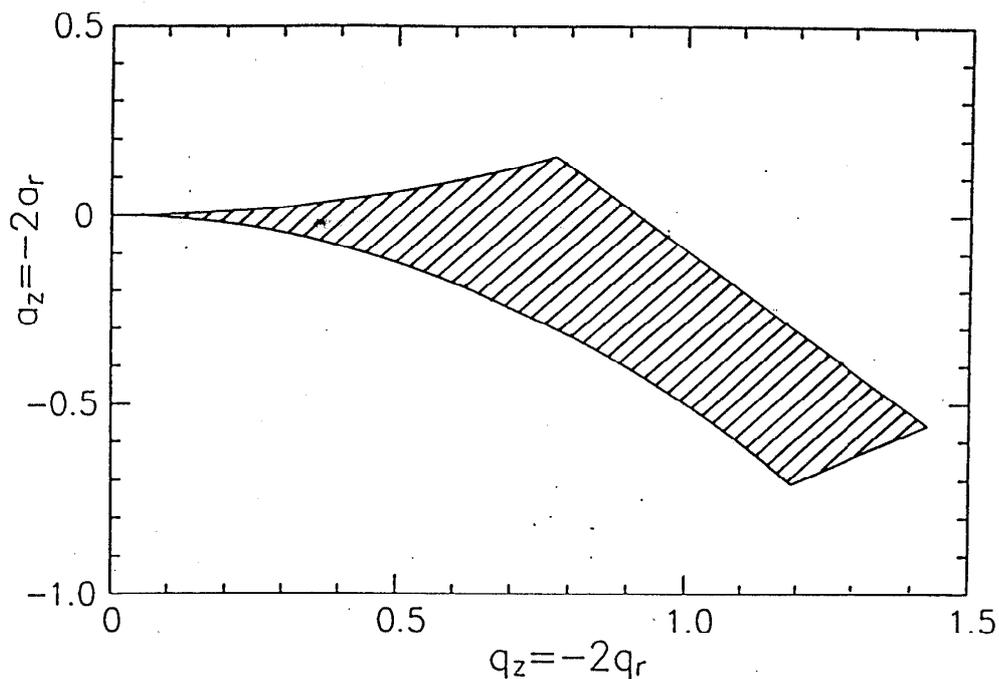


図2-3 スタビリティダイアグラム．Mathieu方程式中のパラメーター $a_i$ ， $q_i$ が斜線部分の安定領域に存在すればイオンは安定にトラップされる．

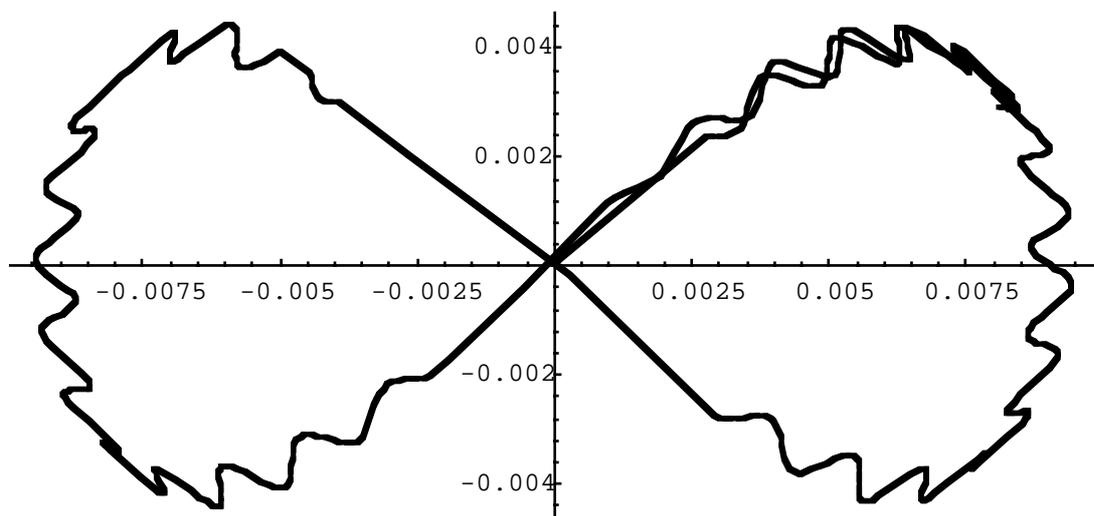


図2-4 Paul trap中での $^{132}\text{Xe}^+$ の運動のシミュレーション．

$\Omega = 800\text{kHz}$ ,  $V_{ac} = 180\text{V}$ ,  $V_{dc} = 0\text{V}$ で，イオンを1個だけトラップした場合を想定している．このとき $q_z = 0.159$ ,  $\omega_z = 45.05\text{kHz}$ である．イオンは中心で $r$ ， $z$ 各方向に $0.0005\text{m/s}$ の初速度を持っているとしている．

$$\psi_{eff} - \psi_i = 0 \quad (2.14)$$

から  $n_{max}$  は決定される．ラプラス方程式より

$$\nabla^2 \psi_{eff} = \nabla^2 \psi_i = \frac{\rho}{\epsilon_0} = \frac{n e}{\epsilon_0} \quad (2.15)$$

が得られる．ただし  $\rho$  は空間電荷密度である．

Paulトラップの場合，(2.10)式より

$$n_{max} = \frac{\epsilon_0 m \Omega^2}{4 e^2} (2 \beta_r^2 + \beta_z^2) \quad (2.16)$$

が得られる．ポテンシャルが球状 ( $\beta_r^2 r_0^2 = \beta_z^2 z_0^2$ ) でかつ  $r_0^2 = 2 z_0^2$  であるとすると

$$n_{max} = \frac{3 \epsilon_0 V_{ac}^2}{4 m z_0^4 \Omega^2} \quad (2.17)$$

と表せる．

## 2.4 トラップ電極の形状

今までトラップの特性を図2-1に示したような回転双曲面の形状の電極について求めてきた．

Benilanらはリング電極に回転双曲面の形状のかわりに，円筒を用いたときの特性について詳しい解析を行っている<sup>11)</sup>．彼らが計算したスタビリティダイアグラムを図2-5に示す．この図から，回転双曲面のかわりに  $r_0 = \sqrt{2} z_0$  の円筒をリング電極に用いても安定領域はほとんど変わらないことがわかる．

Duchêneらは円筒状のリング電極と回転双曲面のエンドキャップ電極とを用いたPaulトラップに  $Ba^+$  イオンが閉じ込められていることを確認している<sup>12)</sup>．

筆者が色素分子イオンの光解離反応の実験に用いたイオントラップは，ブラウン管の電子銃の一部分を改良したもので円筒3つからなるものであり，これを用いてローダミン6Gイオンが14時間以上トラップできることを確かめた．詳しくは5章で述べる．

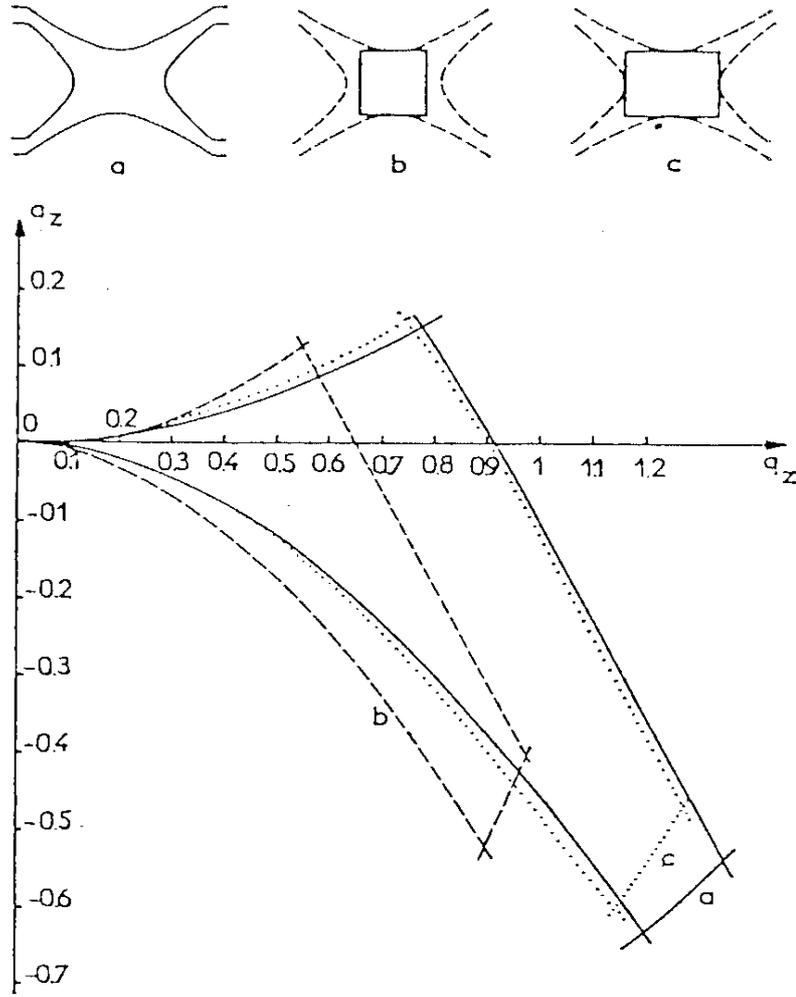


図2-5 a)回転双曲面, b) $r_1 = z_1$ の円筒, c) $r_1 = \sqrt{2} z_1$ の円筒のスタビリティダイアグラムの比較. すべての場合に $z$ は同じ寸法<sup>11)</sup>.

### 3 章 Paul Trapを用いた質量分析法

イオントラップを用いた質量分析法には，Time - of - Flight (TOF)法，安定領域を用いたもの<sup>7)</sup>，rf共鳴排出法<sup>8)</sup>，電気共鳴法<sup>13)</sup>などがあるが，その中で筆者が実際に行ったTOF法，安定領域を用いたもの，rf共鳴排出法による質量分析についてこの章で述べる．

#### 3.1 Time - of - Flight 法(TOF法)

質量 $m$ ，価数 $Z$ ，エネルギー $eV$ を持ったイオンの速さ $v$ は，

$$eV = \frac{1}{2} m v^2 \quad (3.1)$$

で与えられる．(3.1)式は $m$ を原子質量， $V$ をボルトで表すと，

$$v = 1.39 \times 10^4 \sqrt{\frac{V}{m}} \text{ [m/s]} \quad (3.2)$$

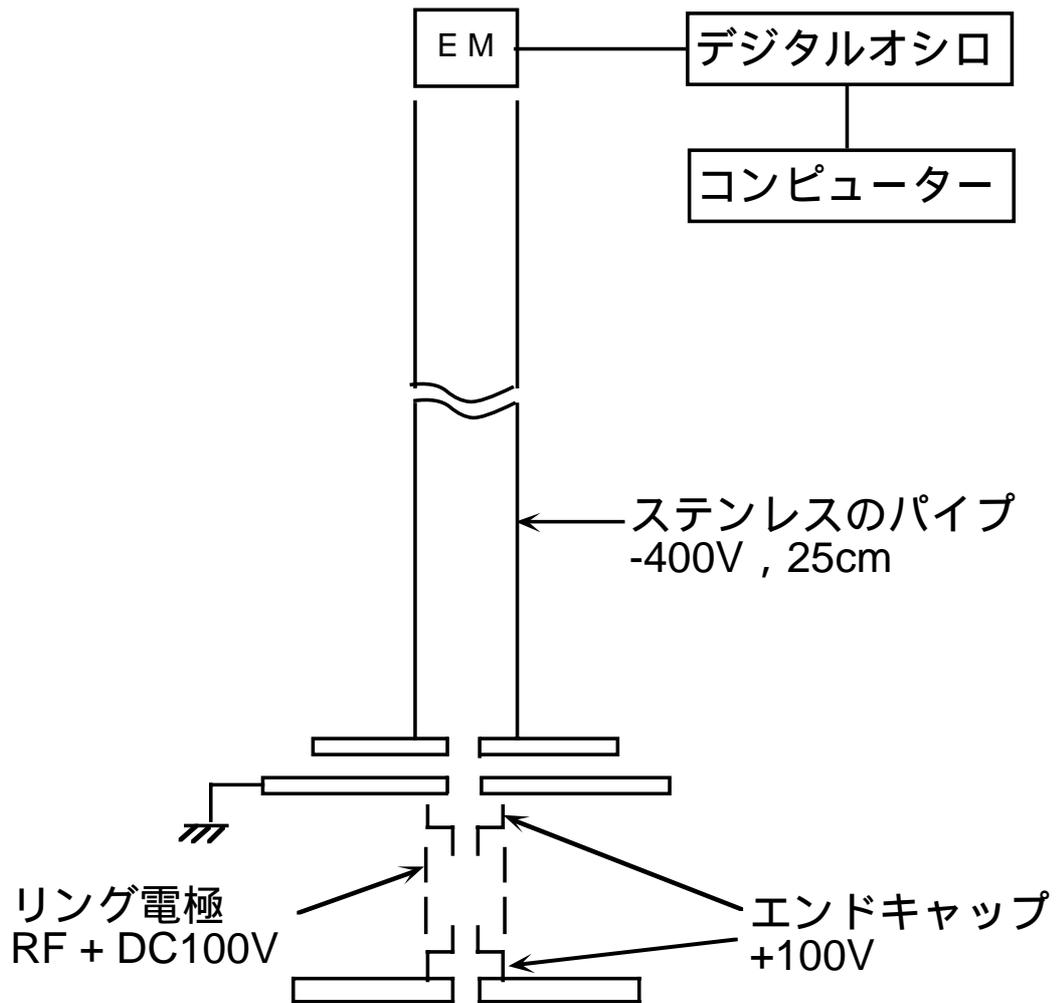
と書ける．長さ $L$ を飛行する時間は $L/v$ である．イオンを短いパルス状に出射した場合，距離 $L$ だけ進む間に飛行時間の差によって分離され，軽いイオンから順に $\sqrt{m/Z}$ に比例した時間で検出される．この様に飛行時間の違いによって質量を分離する方法がTime of flight (TOF)法である．

イオントラップと組み合わせる場合は，蓄積中のイオンをエンドキャップにかけた払い出し用のパルスによって一斉に払い出し，イオンパルスを生成する．実際に筆者が用いた装置図を図3-1に示す．この装置はイオンを2段加速して，分解能を向上させるようになっている．以下に装置について詳しく述べる．

すべてのトラップ電極に，アースから数十V浮くように直流電圧を印加しておく．ただしリング電極には $V_{dc}$ を代用して印加した．また検出器側のエンドキャップに印加する電圧は，閉じ込め用RFに同期して0Vになるパルスにしておく．0Vになったとき蓄積されたイオンは一斉に検出器の方に払い出される．また検出器と反対側のエンドキャップに印加する電圧は，検出器側のエンドキャップに印加した電圧と同じになるように，直流電源より直接印加した．トラップ電極から出たイオンは2段加速用の電場によりさらに加速された後，25cmの自由空間を飛行し二次電子増倍管で検出する．

実際にこの装置でとった，ローダミン6Gの質量スペクトルを図3-2に示す．分解能は30程度である．

a)



b)

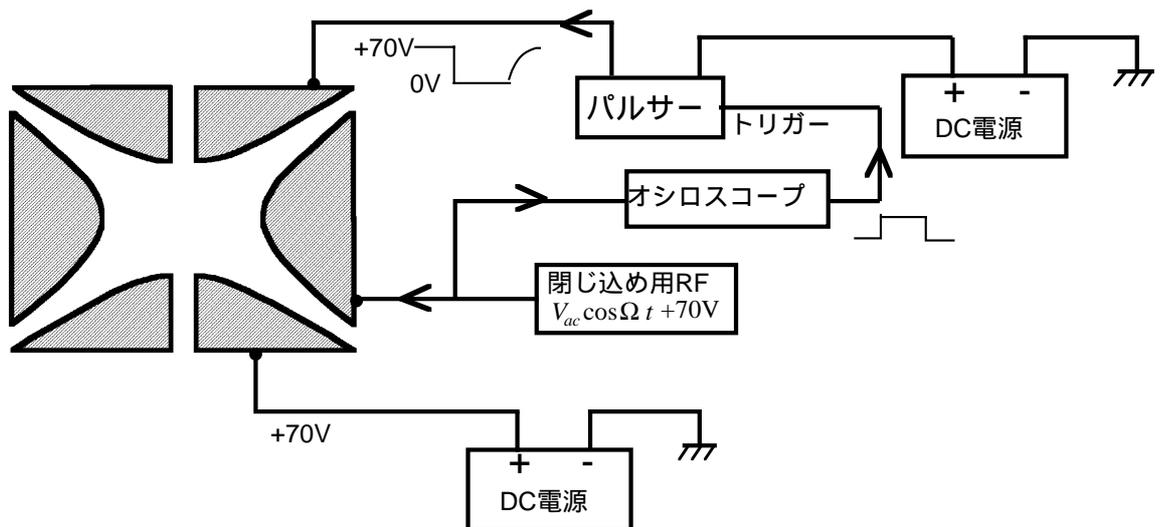


図3-1 a)Time of Flight法装置全体図．b)回路系．同期させるのにオシロスコープのトリガー同期出力を用いた．b)では回転双曲面の電極で表してある．

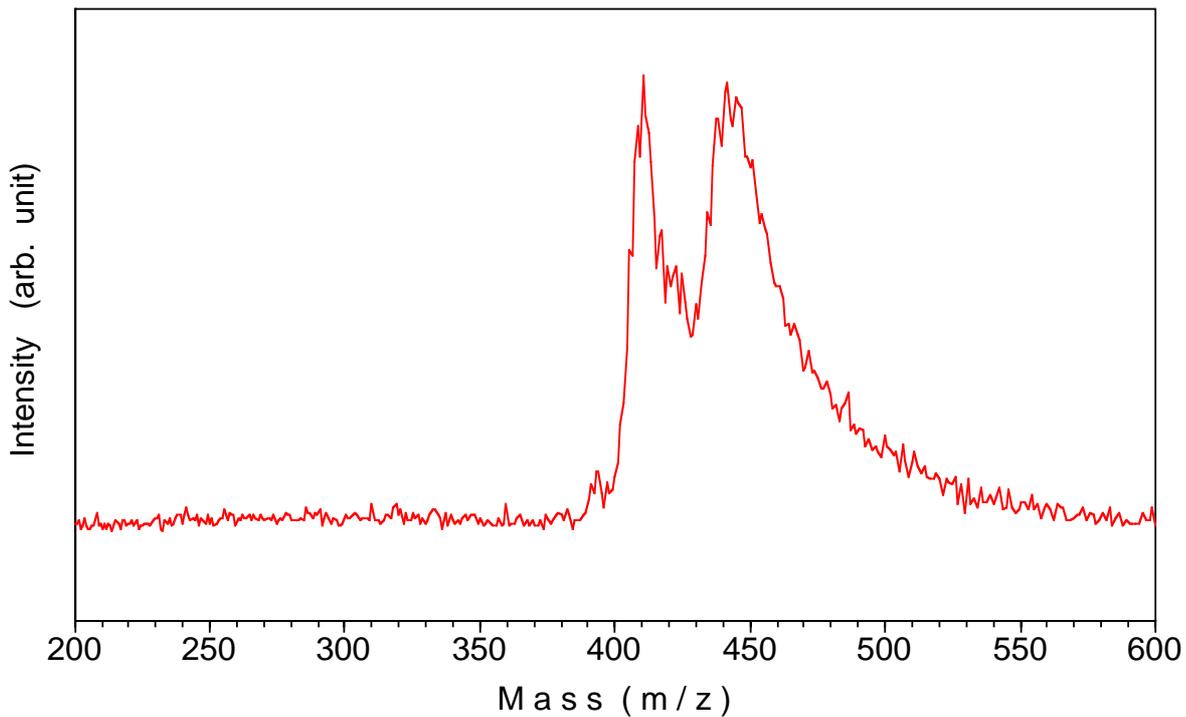


図3-2 TOF法によって得られたローダミン6Gイオンの質量スペクトル．  
 $p(\text{N}_2) = 5.0 \times 10^{-7} \text{ Torr}$  ,  $V_{ac} = 275 \text{ V}$  ,  $\Omega = 800 \text{ kHz}$  ,  $\text{acc. voltage} = -400 \text{ V}$   
 すべての電極はアース電位から95Vうかしてある．

2つの質量の異なったイオン  $m_1$  ,  $m_2$  が距離  $L$  だけ飛行したときの時間の差  $\Delta t$  は ,

$$\Delta t = \frac{L (\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2})}{\sqrt{2 e V}} \quad (3.3)$$

で与えられる．質量分散は  $m / \Delta m = t / 2 \Delta t$  となり , 分解能は距離  $L$  が長いほど , 加速電圧  $V$  が小さい程良くなる．しかし実際には , イオンの空間的広がりや , エネルギー幅によって分解能は決まる．エネルギー幅による分解能の低下は , 反射型のTOFを用いることにより改善される<sup>10),14)</sup>．しかしイオントラップの場合 , 蓄積されたイオンはトラップ電極内の空間に幅広く広がっており , 空間的な広がりや数eV程度の初期エネルギーのばらつきを持ってしまうため , 分解能をあまり上げることが出来ない．緩衝ガスとしてHeガスを  $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$  程度入れ , 緩衝ガスとも衝突によりイオンをクーリングすることで , イオンの広がりを抑え分解能を向上させる試みがなされている<sup>10)</sup>．筆者の装置では  $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$  程度までしか緩衝ガスを入れられないが , 緩衝ガスの効果はあまり顕著に現れなかった．これは蓄積されているイオンの数が多いため , それだけで広がりが

大きくなるのも原因の一つと考えられる。

また筆者は加速電圧を上げることで、イオンの初期エネルギーのばらつきを抑え分解能を向上させようとした。エンドキャップにパルスをかけるために用いた自作のパルサーは、最高で100V程度までしかかけることが出来ないため、筆者はエンドキャップを出たあとでさらに1kV程度まで加速出来るようにした。図3-3に2段目の加速電圧を変化させた場合のTOFスペクトルを示す。2段目に加速電圧をかけない場合（図3-3(a)）に比べ400Vかけた場合（図3-3(b)）の方が分解能が良くなっている。1kVかけた場合（図3-3(c)）は400Vかけた場合とほとんど分解能は変わらない。これは飛行距離が短いため、加速電圧を上げると飛行時間が短くなり(3.3)式に示したように分解能が悪くなるためと考えられる。また、図3-3に示したように加速電圧を変えると、イオン強度が変わる。これは2段目の加速電場がレンズの働きをしているためである。したがって実験では、2段目の加速電圧は一番最適であると考えられる500V前後とした。

またPaulトラップの場合、閉じ込め用のRF電圧が数百V程度かかっているため、エンドキャップに払い出しのパルスかけた場合、閉じ込め用のRF電圧が大きな影響を及ぼすと考えられる。実際LubmanらはRFの影響で同一質量のイオンのピークが2本になると報告している<sup>10)</sup>。筆者は払い出しパルスをかけるときに閉じ込め用のRF電圧をとめようと試みたが、閉じ込め用のRF電圧の回路系にLC共振回路を用いているため、RF電圧が減衰するまでに時間がかかり、現在のところ成功していない。

TOF法には以下のような特徴がある。

- (1)原理上測定できる質量数に制限がない。ただし、イオントラップと組み合わせる場合、イオントラップの質量選択制により制限される。
- (2)イオンの透過率が高く、生成したイオンを全部検出することが出来るため高感度である。
- (3)一度に全質量範囲のスペクトルを測定可能。
- (4)イオントラップ内に蓄積しているすべてのイオンを一方向に引き出すので、定量性がある。
- (5)分解能が低い。

これらの特徴より、筆者はTOF法を色素分子の光解離の観測において定量的な議論をする必要がある時に用いた。

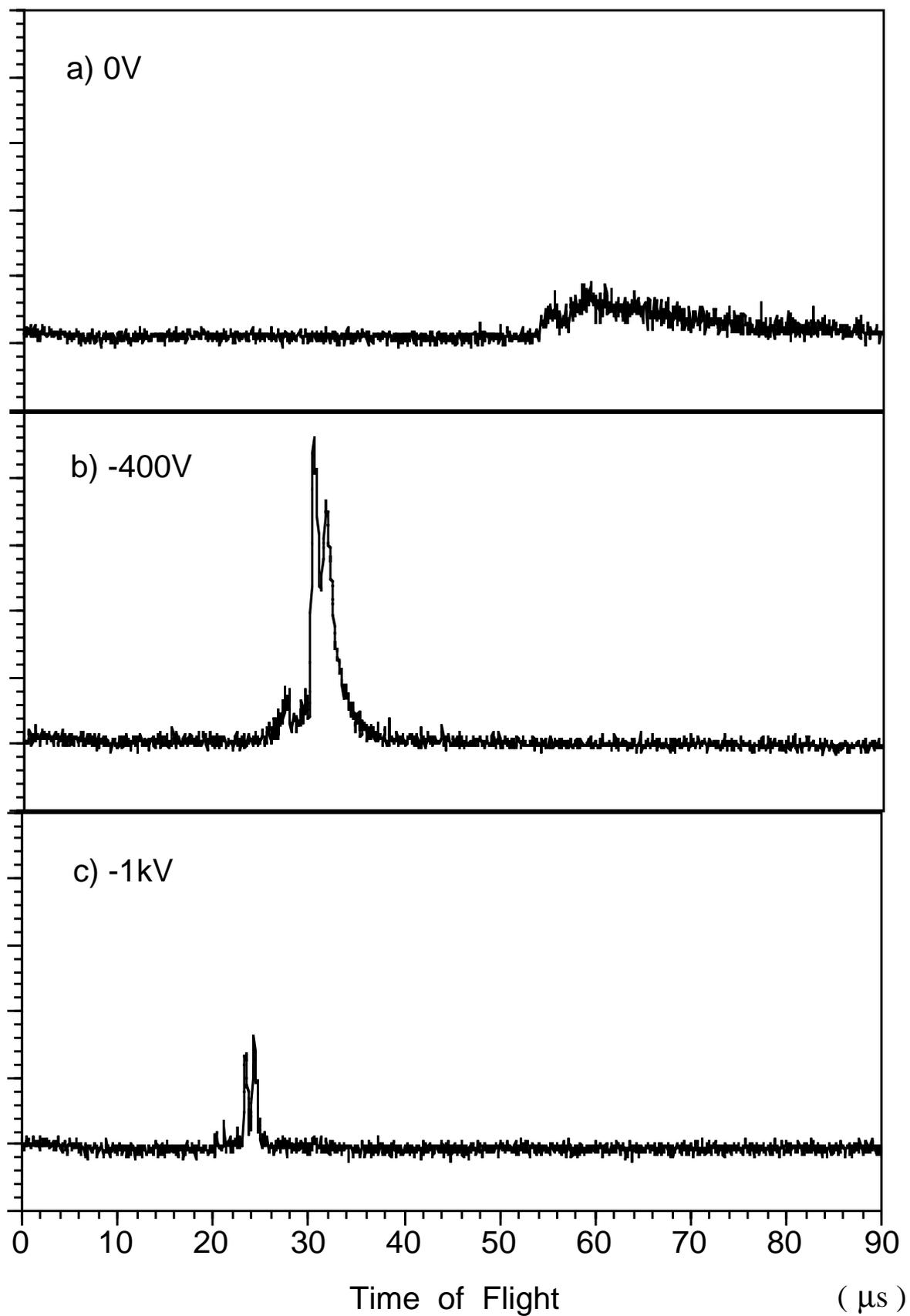


図3-3 2段加速電圧による分解能の違い．a)加速電圧をかけない場合．b)加速電圧-400V．c)加速電圧-1kV．

### 3.2 Paulトラップの安定領域を用いた質量分析法

Paulトラップを用いた質量分析法として最もよく用いられ、製品にもなっているのがこの方法である。

Paulトラップの場合は2.1節で述べたように図2-3の安定領域内に $a_i$ 、 $q_i$ がある時のみイオンが安定に蓄積できる。 $V_{ac}$ あるいは $V_{dc}$ をスイープすることで $a_i$ 、 $q_i$ を変化させ、安定領域からイオンをはずすことで質量スペクトルをとる方法である。実際には $V_{dc}$ を0Vにして、 $V_{ac}$ をスイープする方法がよく用いられる。(2.6)式に示したように

$$q_z = -2 q_r = \frac{4 e V_{ac}}{m r_0^2 \Omega^2} \quad (3.4)$$

という関係があるため、 $V_{ac}$ を大きくすると $q_i$ が大きくなりイオンが安定領域よりはずれトラップ内に蓄積できなくなる。ここで $V_{ac}$ を大きくなるようにスイープしていくと、(3.4)式より質量の小さいイオンから順に安定領域からはずれることになる。

図3-4に実際に用いた装置図を示す。 $V_{ac}$ のスイープはオシレーターからの正弦波と鋸歯状波をかけ算回路を用いてかけ算することで行った。安定領域よりはずれて蓄積できなくなったイオンをエンドキャップのすぐそばに配置した検出器で観測した。この方法で得たローダミン6Gの質量スペクトルを図3-5に示す。分解能は30~50程度である。 $V_{ac}$ のスイープ速度を遅くし、かつ緩衝ガスを入れてイオンを中心に集めることでさらに分解能を向上させることが可能である。

Paulトラップの安定領域を用いた質量分析法には以下のような特徴がある。

- (1)分解能がよい。
- (2)分子量が1000を越えるような高質量のイオンを検出するためには、 $V_{ac}$ を非常に大きくしなければならなく困難である。
- (3)イオンが一方向に払い出されないので感度が悪く、定量性に問題がある。

これらの特徴より、筆者はこの方法を色素分子の光解離の観測においてフラグメントイオンの質量の決定など分解能を必要とするときに用いた。

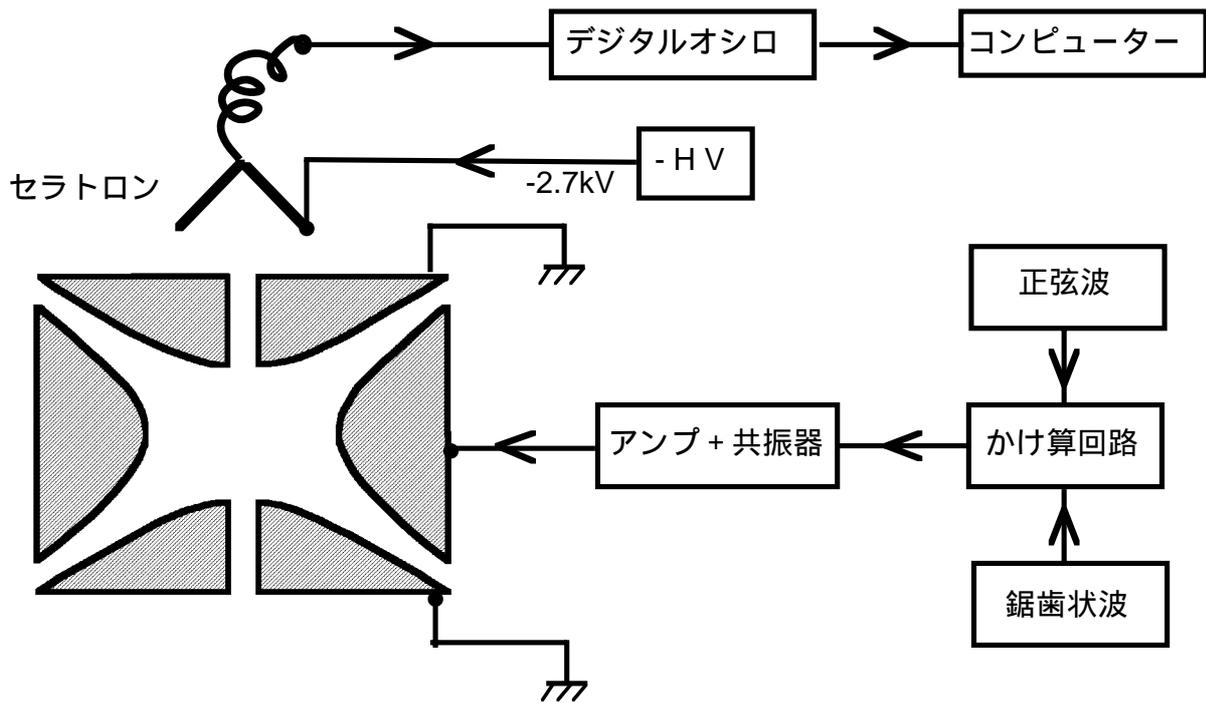


図3-4 安定領域を用いた質量分析法の装置全体図．回転双曲面の電極で表してあるが，実際はブラウン管の電子銃を改良したタイプのトラップ電極を用いた．

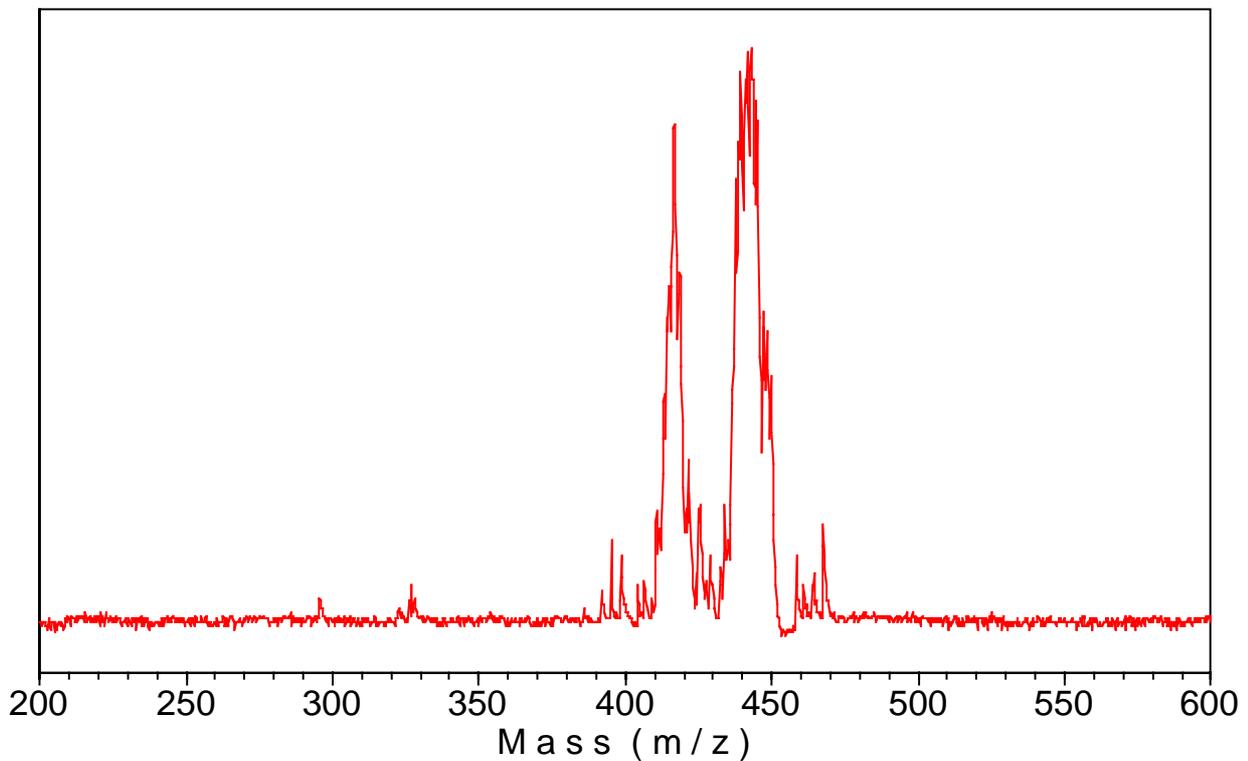


図3-5 安定領域を用いた質量分析法によって得られたローダミン6Gイオンの質量スペクトル． $p(\text{N}_2) = 8.0 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  ,  $\Omega = 500 \text{ kHz}$  ,  $V_{ac} = 190 \text{ V} \sim 500 \text{ V} (5 \text{ ms})$

### 3.3 rf共鳴排出法 (rf Resonant Ejection) (周波数掃引)

rf共鳴排出法とは、蓄積したイオンの固有振動数に共鳴する周波数のrfを外部より与え、イオンを共振させてイオントラップの外に排出する方法である<sup>8)</sup>。蓄積したイオンの固有振動の周波数のz軸成分は(2.9.b)式で与えられる $\omega_{0z}$ であり、 $\omega_{0z}$ とイオンの質量および閉じ込め用RFとの関係を示すと、

$$\omega_{0z} \propto \frac{Z V_{ac}}{m \Omega} \quad (3.5)$$

となる。ただし、 $V_{dc} = 0$ であるとする。外部より与える共鳴用rf(振幅 $V_f$ 、以後閉じ込め用のRFは大文字で、共鳴用のrfは小文字で表す)の周波数 $\omega$ が $\omega \approx \omega_{0z}$ となったとき、蓄積されたイオンは共振して固有振動の振幅が大きくなりトラップの外に飛び出す。

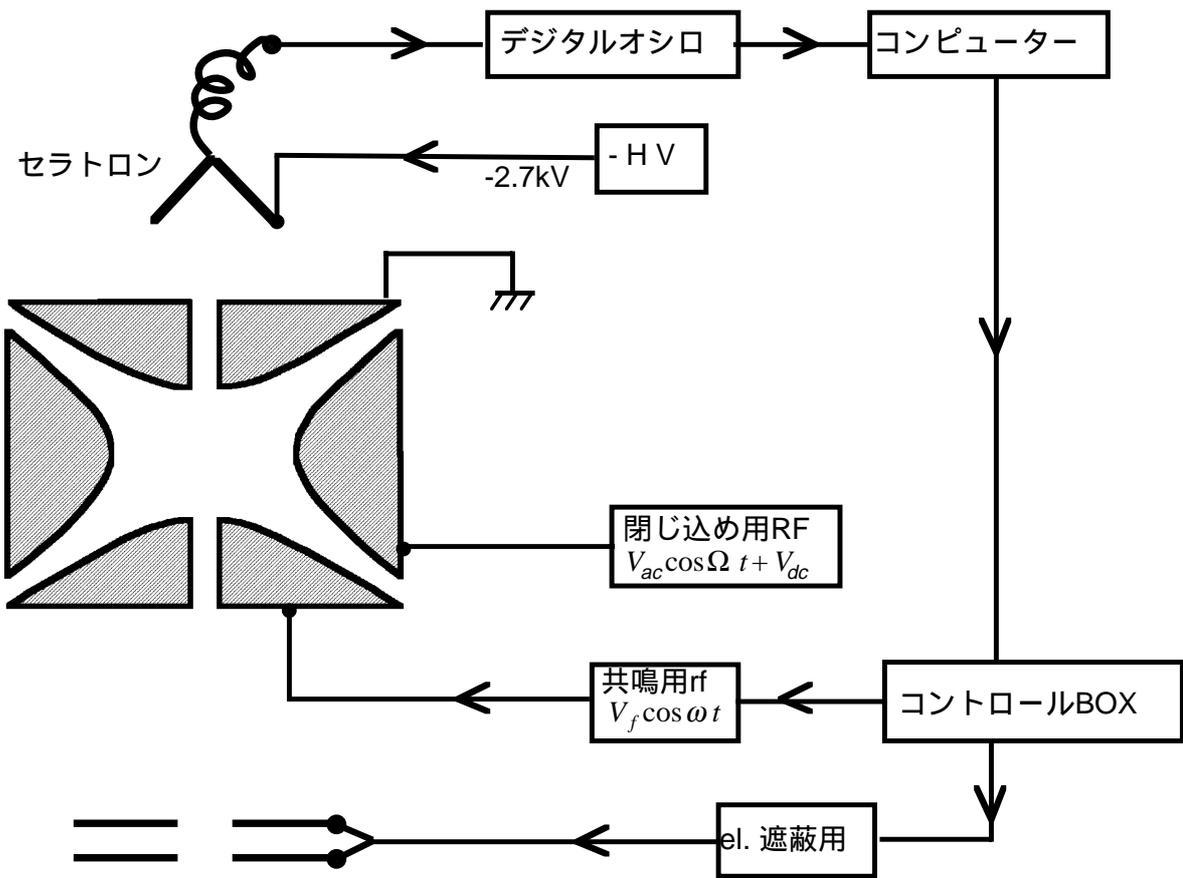
図3-6a)に装置図をb)にタイムチャートを示す。 $V_{ac}$ と $\Omega$ を一定にしておき、イオンを蓄積した後、電子線を遮蔽し共鳴用のrfの周波数 $\omega$ の掃引を周波数の小さい方から大きい方へ行う。(3.5)式より $\omega_{0z}$ は $\sqrt{m/Z}$ に反比例するので、重いイオンから順に検出器で検出される。

この装置でとったXeとKrの混合ガスの質量スペクトルを図3-7に示す。図3-7のa)は共鳴用rfの発振器としてIWATSUのFG-350を用いたもので、b)はNF回路の1930Aを用いたものである。FG-350はアナログ発振器で1930Aはデジタル発振器である。

FG-350を用いた方の分解能は10程度である。分解能が悪い原因としては次のようなことが挙げられる。

- 1) 共鳴用rfの掃引が速すぎるためである。共鳴排出法の場合、掃引時間はなるべく長く、かつ共鳴用rfの振幅はなるべく小さくして掃引しなければならない。これはじっくりと共振させなければ、近い質量のイオンも一緒に排出してしまうからである<sup>9)</sup>。
- 2) 1)で述べた理由により掃引時間を延ばしたらイオンを検出できなくなった(10ms程度でも)。これは共振を緩やかにしたためトラップからでてくるイオンの運動エネルギーが小さくセラトロンまで到達できなくなったためであると考えられる。またrfの周波数純度が悪いため、共鳴が効率よく起こらないためであると思われる。
- 3)  $\omega \approx \omega_{0z}$ 付近でrfの周期と同じ間隔でピークが現れている。これは同じ質量

a)



b)

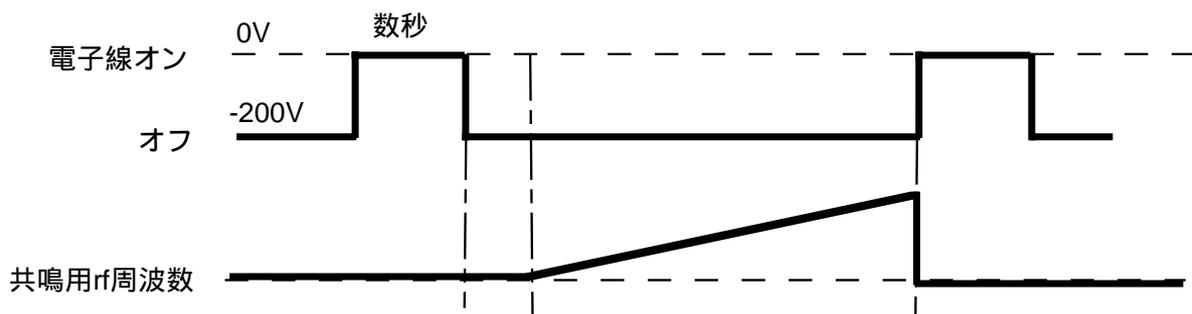


図3-6 rf共鳴排出法 (周波数掃引)

a)装置図, b)タイムチャート.  $V_{ac}$ と $\Omega$ を一定にしておき, 共鳴用のrfの周波数 $\omega$ を掃引する.

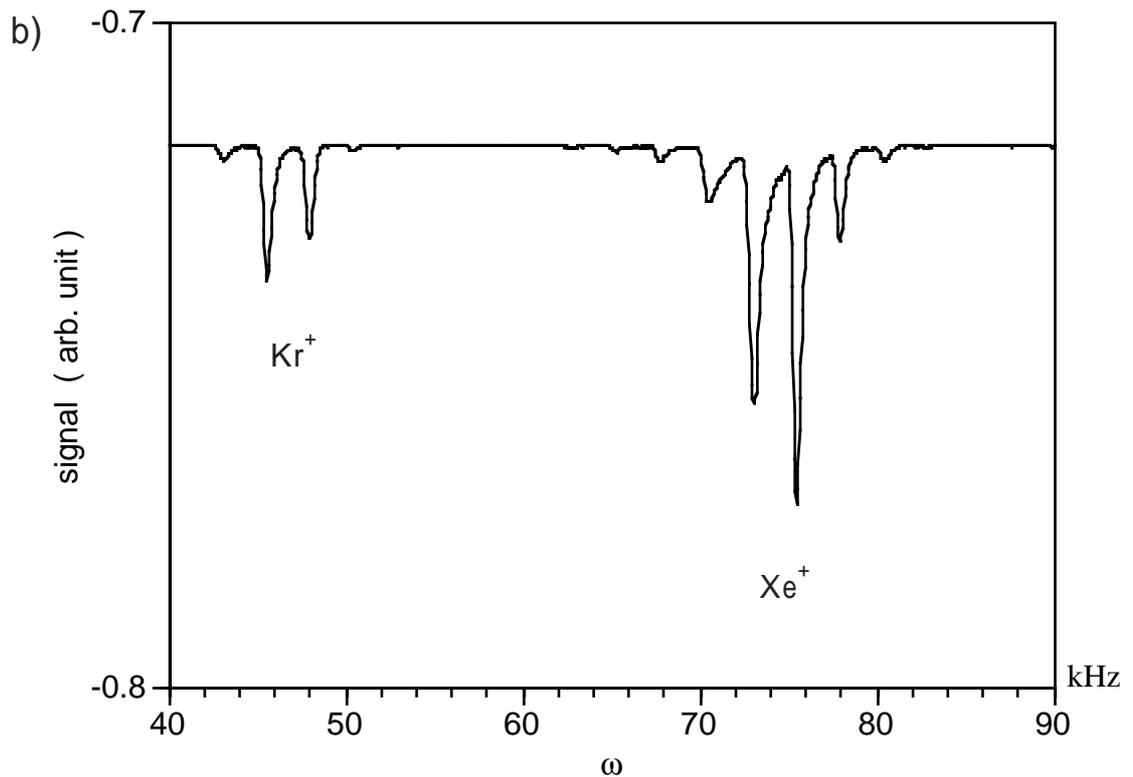
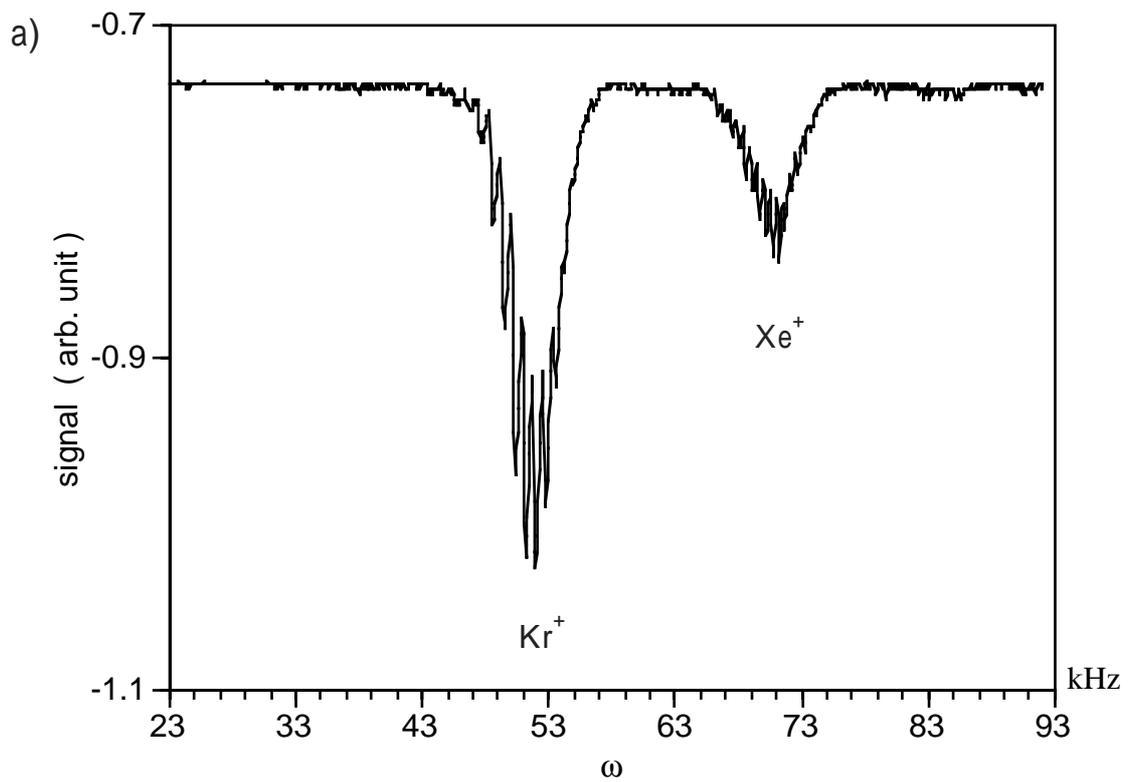


図3-7 rf共鳴排出法（周波数掃引）によって得られた $\text{Kr}^+$ 、 $\text{Xe}^+$ の質量スペクトル。

a) IWATSU FG-350を用いた。  $V_{ac} = 175\text{V}$  ,  $\Omega = 1\text{MHz}$  ,  $V_f = 150\text{mV}$  ,  $p(\text{Kr}+\text{Xe}) = 1.6 \times 10^{-6}\text{Torr}$  ,  $p(\text{He}) = 4.0 \times 10^{-7}\text{Torr}$  , 掃引時間 = 2ms

b) NF回路 1930Aを用いた。  $V_{ac} = 180\text{V}$  ,  $\Omega = 850\text{kHz}$  ,  $V_f = 370\text{mV}$  ,  $p(\text{Kr}+\text{Xe}) = 5.0 \times 10^{-7}\text{Torr}$  ,  $p(\text{He}) = 5.0 \times 10^{-7}\text{Torr}$  , 掃引時間 = 10ms

を持ったイオンがすべて同じ振動回数でトラップから出てくるのではないためである．これは蓄積されたイオンのトラップ内での空間的広がりが原因であると考えられる．これはクーリングを行えば改善されると思われたが，Heガスを $1 \times 10^{-6}$  Torr入れた程度では効果はあまり顕著に現れなかった．これは1)で述べたようにゆっくりと掃引して，共鳴用のrfの振幅をできる限り小さくすることで改善されると思われる．

- 4) rfの周波数純度が悪い．定量化していないため正確には分からないが，FG-350の周波数純度はそれほど良くないと思われる．特に周波数掃引を行うとどうしても悪くなるようである．

そこで周波数純度が良いと思われるデジタル発振器NF回路の1930Aを用いて実験を行った．しかし，図3-7b)を見ると $\omega \approx \omega_{0z}$ 付近で0.5ms間隔にピークがでている．これは1930Aで周波数掃引を行うとき，0.5ms間隔で階段状に周波数を上げていくためである．NF回路によればデジタルシンセサイザーはすべてこのような仕組みになっているとのことで，当実験のように周波数の周波数純度が問われる実験には適さない．

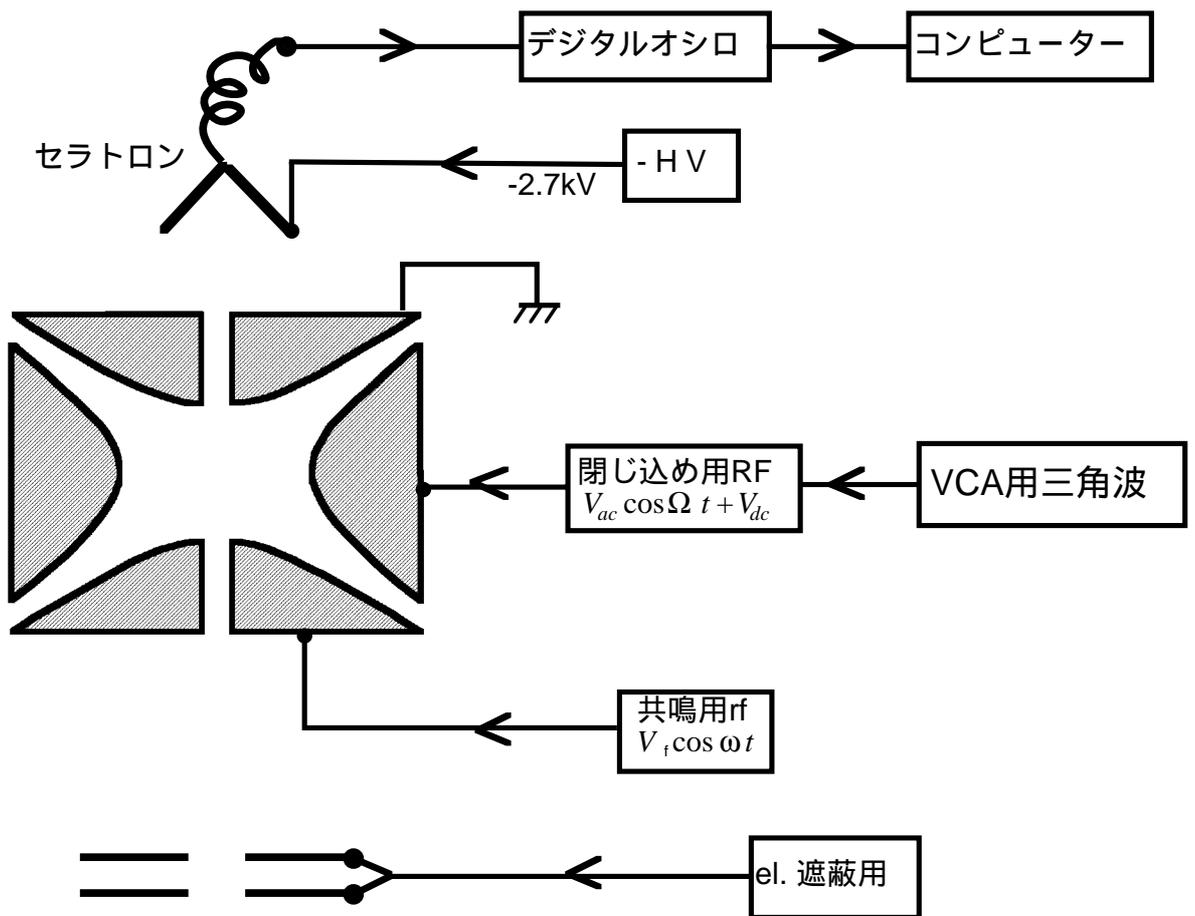
したがってこの方法では分解能を飛躍的に上げることは不可能であると考え，次節で述べるように閉じ込め用RFの振幅を掃引することにした．

### 3.4 rf共鳴排出法（閉じ込め用RFの振幅掃引）<sup>8)</sup>

rf共鳴排出法は(3.5)式の関係より $\Omega$ と $\omega$ を一定にしておき， $V_{ac}$ を掃引することによっても行うことが出来る．

図3-8のa)に装置図をb)にタイムチャートを示す．この実験においては閉じ込め用RFの発振器としてNF回路のFG-163を用い，アンリツのMG442Aを共鳴用rf発振器として用いた．FG-163はVCA機能が付いており，外部から与えた電圧に比例した振幅の正弦波を発振することが可能である．したがって，FG-163にIWATSUのFG-350より適当にオフセットをかけた適当な振幅の三角波を入れてやることにより， $V_{ac}$ を掃引することが出来る．実際の実験は，まず $V_{ac}$ が掃引したい最低値になるようにFG-350のオフセットを設定し， $\Omega$ と $\omega$ を一定にしておいたままイオンを蓄積した後，電子線を遮蔽し $V_{ac}$ が掃引したい最大値まで

a)



b)

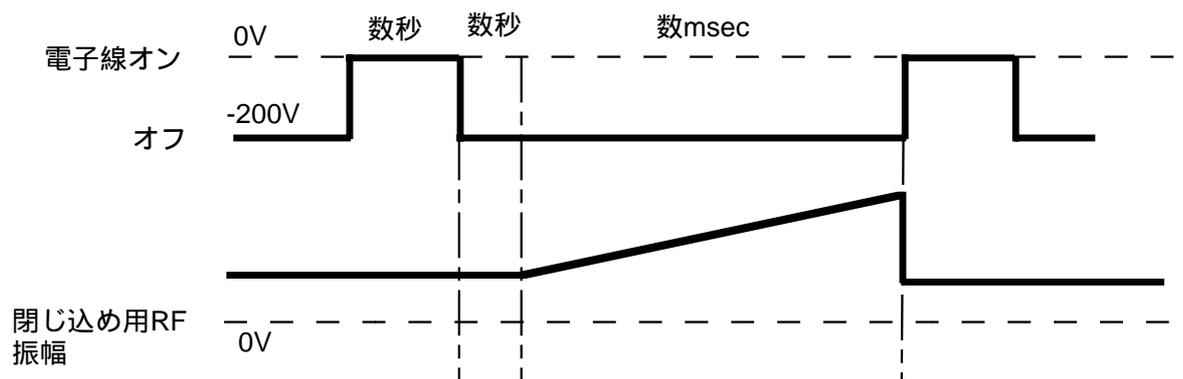


図3-8 rf共鳴排出法（閉じ込め用RFの振幅掃引）

a)装置図，b)タイムチャート． $\omega$ と $\Omega$ を一定にしておき，閉じ込め用RFの振幅 $V_{ac}$ を掃引する．

達するような振幅を持った三角波を1パルス発振させて行った。

この装置によって得られた質量スペクトルを図3-9, 図3-10に示す。図3-9a)は450 $\mu$ sで $V_{ac}$ を230V~370Vまで掃引したもので共鳴用rfの振幅は1.2V, b)は14msで $V_{ac}$ を110V~360Vまで掃引したもので共鳴用rfの振幅は45mVである。また図3-10は30msで $V_{ac}$ を250V~400Vまで掃引したもので共鳴用rfの振幅は35mVである。

3.3節で述べたようにrf共鳴排出法の場合, 掃引時間と共鳴用rfの振幅が分解能に大きく関与する。a)の場合の掃引速度は約14 $\mu$ s/Daであり, 分解能は10程度である。またb)の場合の掃引速度は約1ms/Daであり, 分解能は60程度である。ただし, b)の場合の検出効率はa)の場合の1/10以下である。

実際に測定するときの手順とポイントを次に述べる。

- 1)まず, 掃引速度を10 $\mu$ s/Da程度にして, シグナルが出ることを確認する。
- 2)掃引速度を適度な分解能が得られるまで徐々に遅くしていくき, それにともない共鳴用rfの振幅を小さくする。
- 3) $\Omega$ ,  $\omega$ ,  $V_{ac}$ を調節して, 検出効率が上がるようにする。これらを調節することにより, イオンの安定条件が変わるので検出効率が変わる。また $V_{ac}$ を少しかけてやることにより, イオンをエンドキャップ方向に押しやる効果がでて検出効率が上がることもある。

rf共鳴排出法には次のような特徴がある。

- (1)安定領域を用いた質量分析法では $V_{ac}$ を大きくしなければならず測定できない高分子量のイオンについても測定可能である。
- (2)バッファーガスを1mTorr程度導入し, スイープをゆっくり行うことで高分解能が得られる<sup>8)</sup>。
- (3)軽いイオンは重いイオンに比べ共鳴用のrfで揺すったとき応答しやすい<sup>15)</sup>。したがって, 質量の近いイオンも一緒に揺すってしまいトラップの外に飛び出してくる。よってrf共鳴排出法では軽いイオンに対する分解能はあまり上がらない。
- (4)イオンが一方向に払い出されないので感度が悪く, 定量性に問題がある。これらの特徴より, 将来高分子量のイオンを扱う場合もこの方法で高分解能な質量分析を行うことが可能である。今回はヨウ素分子イオンの光解離の観測にこの方法を用いてみた。

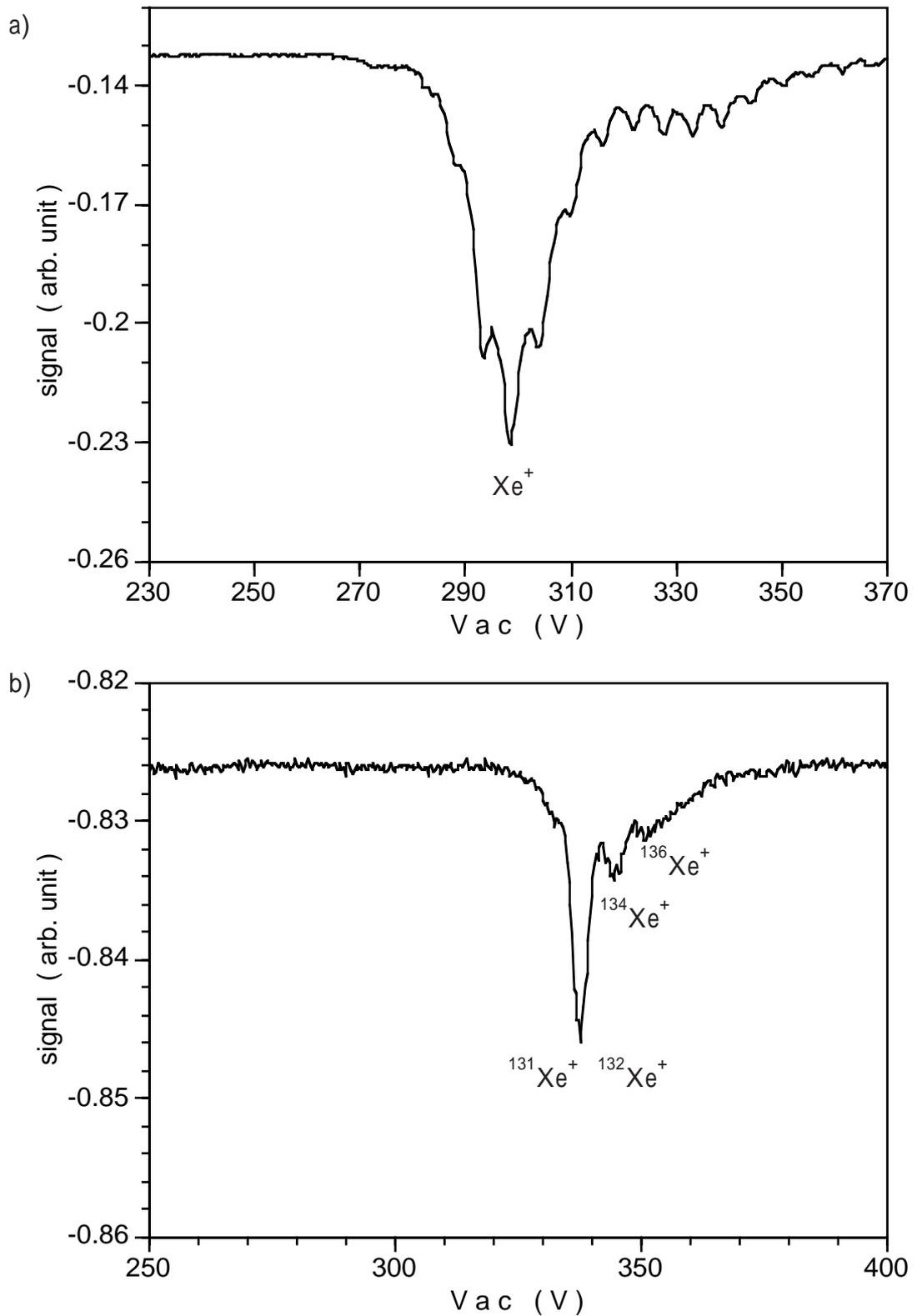


図3-9 rf共鳴排出法（閉じ込め用RFの振幅掃引）によって得られた $Xe^+$ の質量スペクトル．掃引速度による分解能の違い．

a) 掃引速度 =  $14\mu s/Da$  .  $\Omega = 1MHz$  ,  $\omega = 55kHz$  ,  $V_f = 1.2V$  ,  $V_{dc} = 0V$  ,

$p(Xe) = 2.0 \times 10^{-6} Torr$  ,  $p(He) = 2.0 \times 10^{-6} Torr$

b) 掃引速度 =  $1ms/Da$  .  $\Omega = 1MHz$  ,  $\omega = 55kHz$  ,  $V_f = 45mV$  ,  $V_{dc} = 1.3V$  ,

$p(Xe) = 1.5 \times 10^{-6} Torr$  ,  $p(He) = 0Torr$

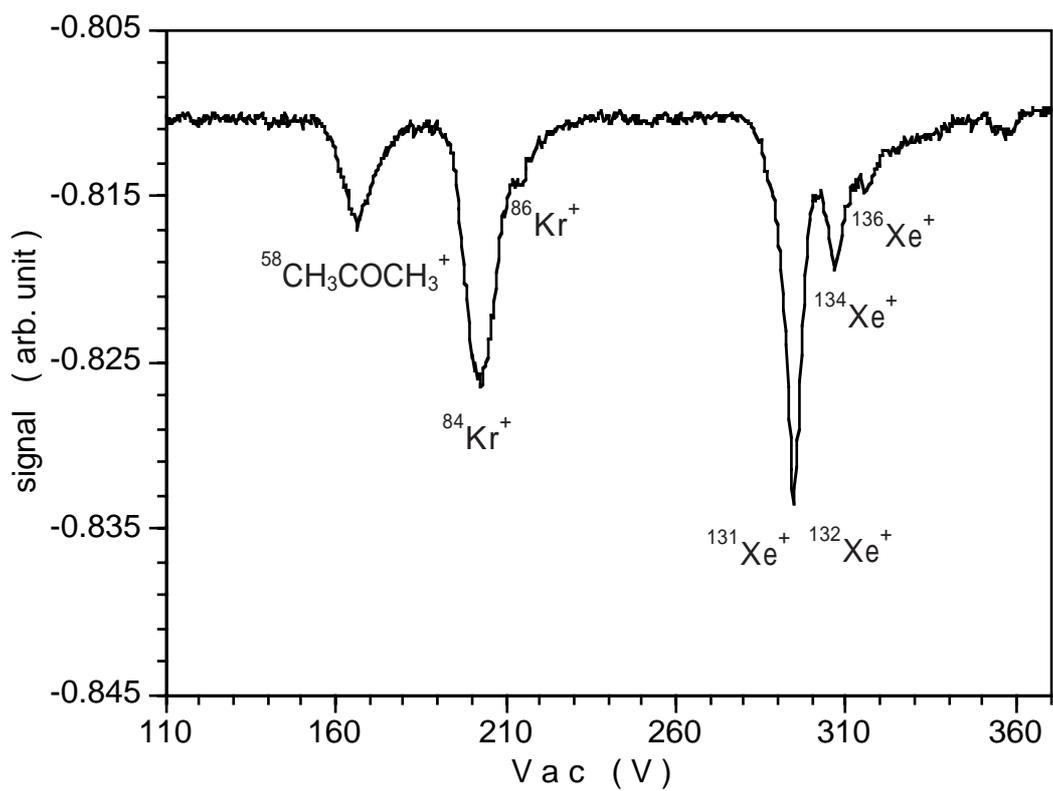


図3-10 rf共鳴排出法（閉じ込め用RFの振幅掃引）によって得られた $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$ （アセトン）， $\text{Kr}^+$ ， $\text{Xe}^+$ の質量スペクトル．

掃引速度 =  $100\mu\text{s}/\text{Da}$ ， $\Omega = 1\text{MHz}$ ， $\omega = 51\text{kHz}$ ， $V_f = 45\text{mV}$ ， $V_{dc} = 0.3\text{V}$ ，  
 $p(\text{Xe}) = 2.0 \times 10^{-6}\text{Torr}$ ， $p(\text{He}) = 0\text{Torr}$

## 4 章 ヨウ素分子イオンの蓄積と光解離

前章ではPaulトラップを用いたさまざまな質量分析法について述べた．イオントラップを用いることで，これまでほとんどなされていない孤立状態の分子イオンに関する研究が行える．そこで前章で述べた質量分析法を適用し，分子イオンの光解離反応を観測することにした．この章では2原子分子で解析が比較的容易なヨウ素分子イオンについて，そして次章では色素分子イオンについて述べる．

ヨウ素分子イオンのエネルギー状態に関しては基底状態に関してしか調べられていない<sup>16)</sup>ためそれほど解析は簡単ではないが，ヨウ素分子が常温でも昇華しやすいためサンプル導入が容易であり，また中性ヨウ素分子がアルゴンレーザー光をよく吸収するためヨウ素分子イオンも吸収するであろうと考え，分子イオンの光解離反応の研究の第一段階としてヨウ素分子イオンを用いることにした．またヨウ素分子の場合，解離すれば質量は半分になるのでrf共鳴排出法の周波数掃引の分解能で十分であると考え，実験の行いやすい周波数掃引で分析することにした．

### 4.1 Paul Trapによるヨウ素分子イオンの蓄積

今回実験に用いたPaul trap装置の全体図を図4-1に示す．トラップ電極は脱ガスが少なく，磁場の影響を受けにくい無酸素銅で作られており，その内面はエンドキャップ間の距離( $2z_0$ )が16mm，リング電極の内径( $2r_0$ )が22.6mmの回転双曲面である．エンドキャップ-リング電極間の絶縁はマコールのスペーサーを用いており， $z_0$ を正確に決めている．トラップ電極は，閉じ込めたイオンと残留ガスとの衝突を極力さけるため，ターボ分子ポンプにより排気された超高真空槽中に入っている．焼き出し後の到達圧力は $4 \times 10^{-9}$ Torrである．ガスの圧力は電離真空計を用いて測定した．

ヨウ素の導入は次のようにして行った．固体のヨウ素をガラス管中で昇華させ，それをバルブを通して中性分子ガスの形で真空槽に導入した．このときヨウ素を入れたガラス管は塩化カルシウム入りの氷水で冷却して昇華速度を抑えた．ヨウ素の蒸気圧は0 で $1 \times 10^{-3}$ Torr程度である．また，Heガス，KrガスおよびXeガスをバリアブルリークバルブを通して中性ガスの形で真空槽中にサン

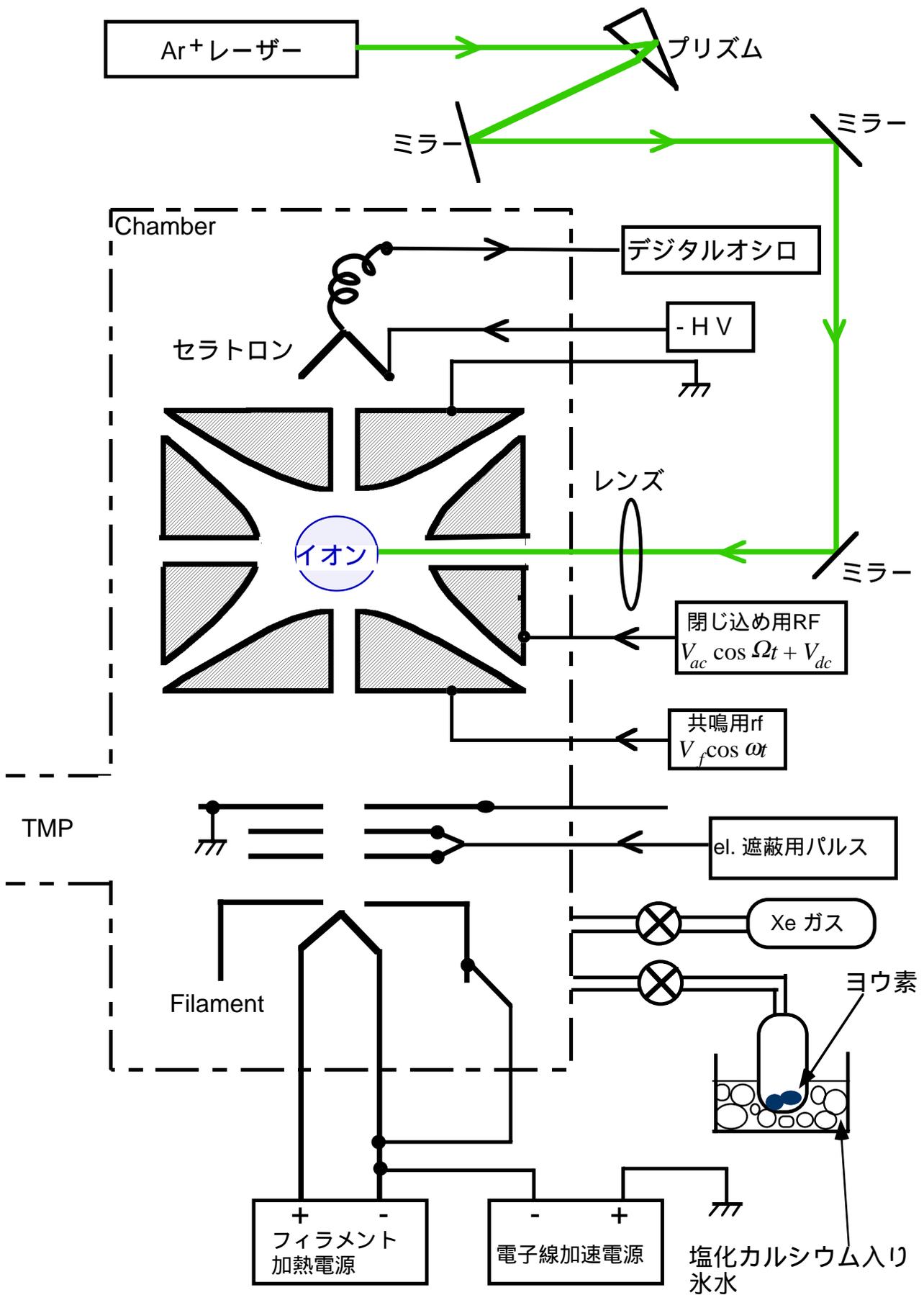


図4-1 装置図．レーザー光をプリズムで分光し波長選択した．ヨウ素はチェンバー外で昇華させ，中性分子ガスとして導入した．

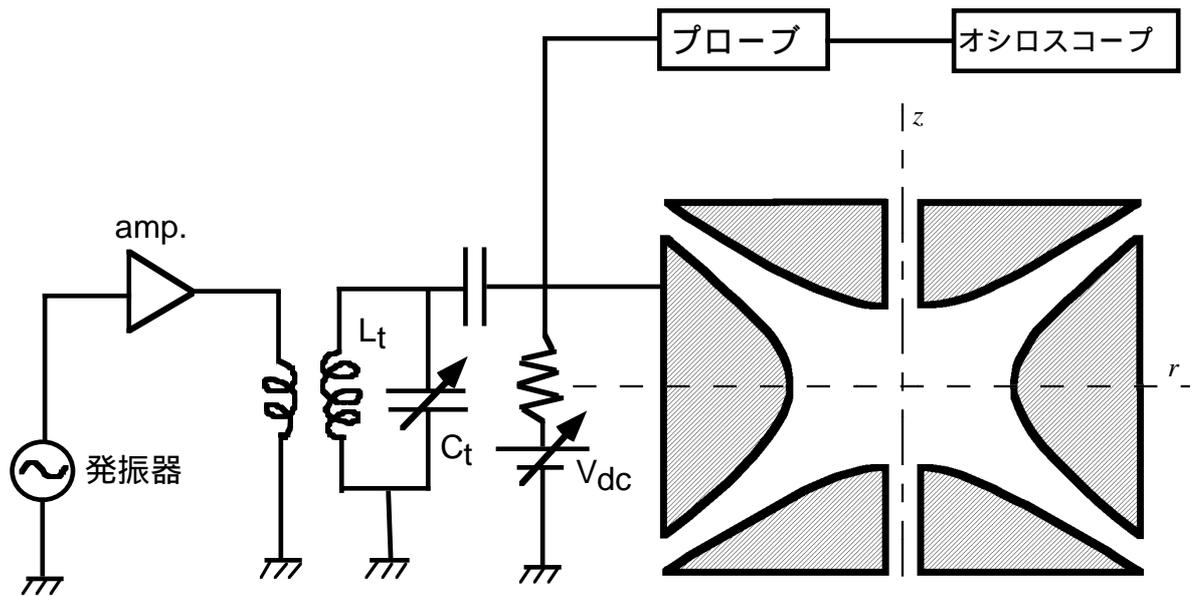


図4-2 Paul trapの閉じ込めのための回路系 .

ブルガスまたは緩衝ガスとして適宜に導入した .

イオンの生成はトラップ中の中性ガスを電子衝撃でイオン化することによって行った . イオン化のための電子線は電子銃によりトラップの $z$ 軸にそって入射される . 電子の加速電圧は150Vである . また , スキャン中の電子線の遮蔽は , 遮蔽用電極に-200Vの直流電圧をかけることによって行った .

次に閉じ込め用電気回路系について述べる . 回路系の概略図を図4-2に示す . イオンを安定に閉じ込めるには , 閉じ込め用のRFの周波数および電圧が高精度でかつ安定していなければならない . 閉じ込め用RF ( $V_{ac} \cos \Omega t$ ) は , 特に断らない限り高精度の周波数安定性を持つ標準信号発生器 ( アンリツ MG442A ) を基準RF電源として , この出力をRF増幅器さらにトロイダルコイルで昇圧して用いた . 図4-2中のバリアブルコンデンサー  $C_t$  は閉じ込め用RFの周波数にLC共鳴するように調整され , 不純周波数成分を取り除く役割を果たしている .  $V_{dc}$  は直流電源によって与えられ , リング電極にはRFに重ね合わされて  $V_{ac} \cos \Omega t + V_{dc}$  の形で印加される . 実際にリング電極にかかっている電圧は10:1プローブを介してオシロスコープで観測した .  $C_t$  によっては見た目にも

波形が歪むことがあり，注意を要した．

また質量分析はrf共鳴排出法の周波数掃引で行うため，検出器側のエンドキャップはアース電圧にし，反対側のエンドキャップにはIWATSUのFG-350より周波数掃引した共鳴用rf ( $V_f \cos \omega t$ ) を適当な掃引時間と $V_f$ を選んでかけた．

イオンの検出にはセラトロンを用いた．セラトロンはエンドキャップから1cm程度離れたところに置き，-2.7KVの直流電圧を印加した．信号はデジタルオシロスコープにより入力インピーダンス2k $\Omega$ で観測した．データはデジタルオシロスコープよりGPIBを介してPCに取り込み処理した．

## 4.2 ヨウ素分子イオンの蓄積寿命

ここでは $I_2^+$ がどの程度の時間蓄積されているのかを調べるために，蓄積時間と $I_2^+$ の強度との関係を測定することにした．

### (I)測定手順

測定は次の手順で行った．

- 1)バルブを開けてヨウ素分子ガスを真空槽中に導入する．
- 2)電子線を照射してヨウ素分子をイオン化する．このときトラップ中のイオン雲が定常状態になるまで電子線を照射しつづける．
- 3)バルブを閉めてヨウ素分子ガスの導入を止める．
- 4)電子線を遮蔽した後，適当な時間が経過すれば共鳴用rfの周波数の掃引を行う．
- 5)1)から4)を蓄積時間を変えて行う．蓄積時間は0から300秒までの間で変化させた．

### (II)測定結果

$I_2^+$ 強度の蓄積時間依存性の質量スペクトルを図4-3に，グラフを図4-4に示す．強度はピークの積分強度をとった．閉じ込めRFならびに共鳴用rfの条件は， $V_{ac} = 250V$ ， $\Omega = 800kHz$ ， $V_{dc} = 1V$ ，共鳴用rfを1.2Vで10kHz～100kHzを1.1msで掃引した．

また手順3)の様にヨウ素分子ガスの導入を止めない場合，すなわち蓄積中ま

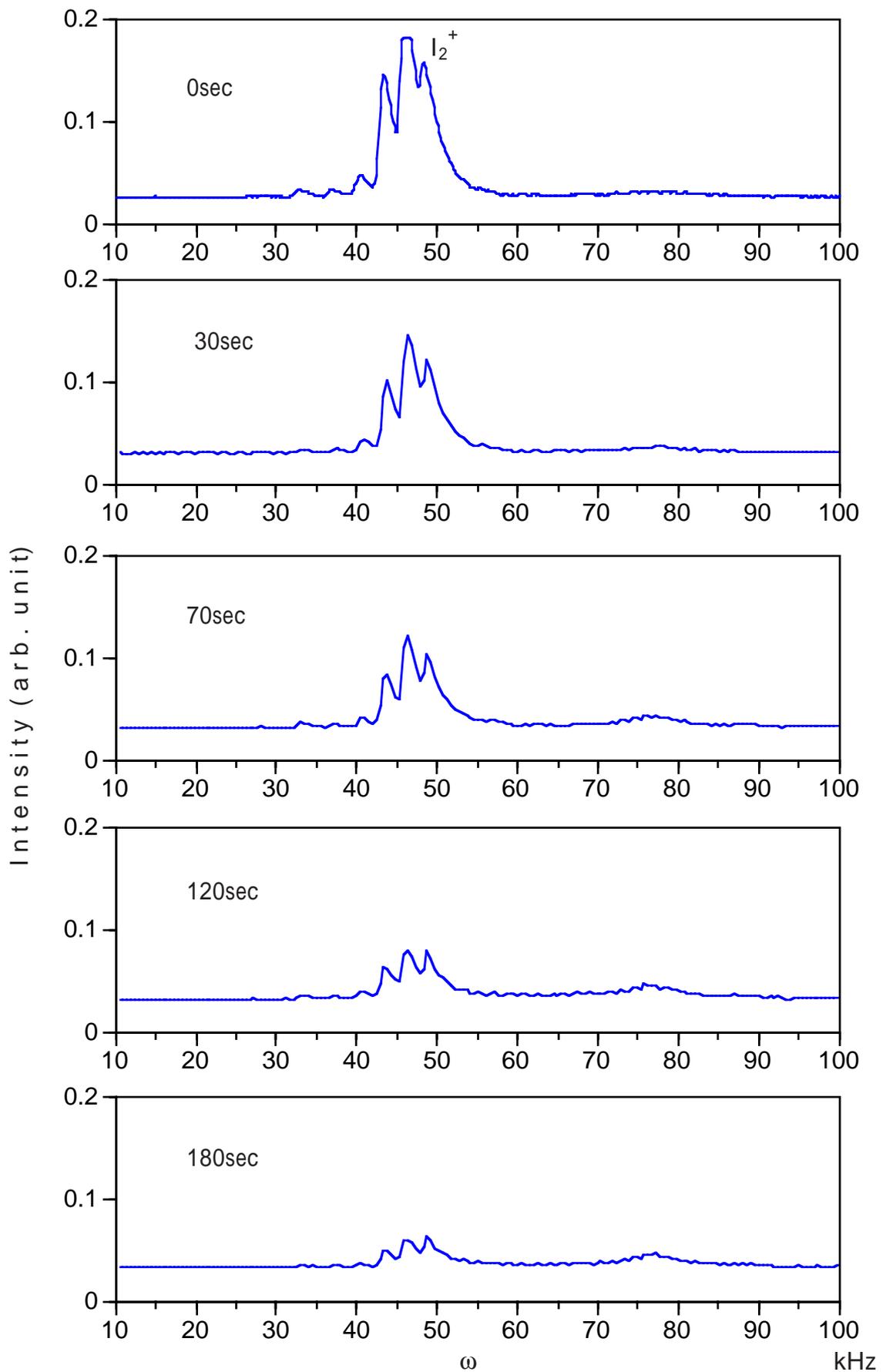


図4-3  $I_2^+$  強度の蓄積時間依存性．rf共鳴排出法（周波数掃引）による質量スペクトル． $V_{ac} = 250V$ ， $\Omega = 800kHz$ ， $V_f = 1.2V$ ，掃引時間 = 1.1ms

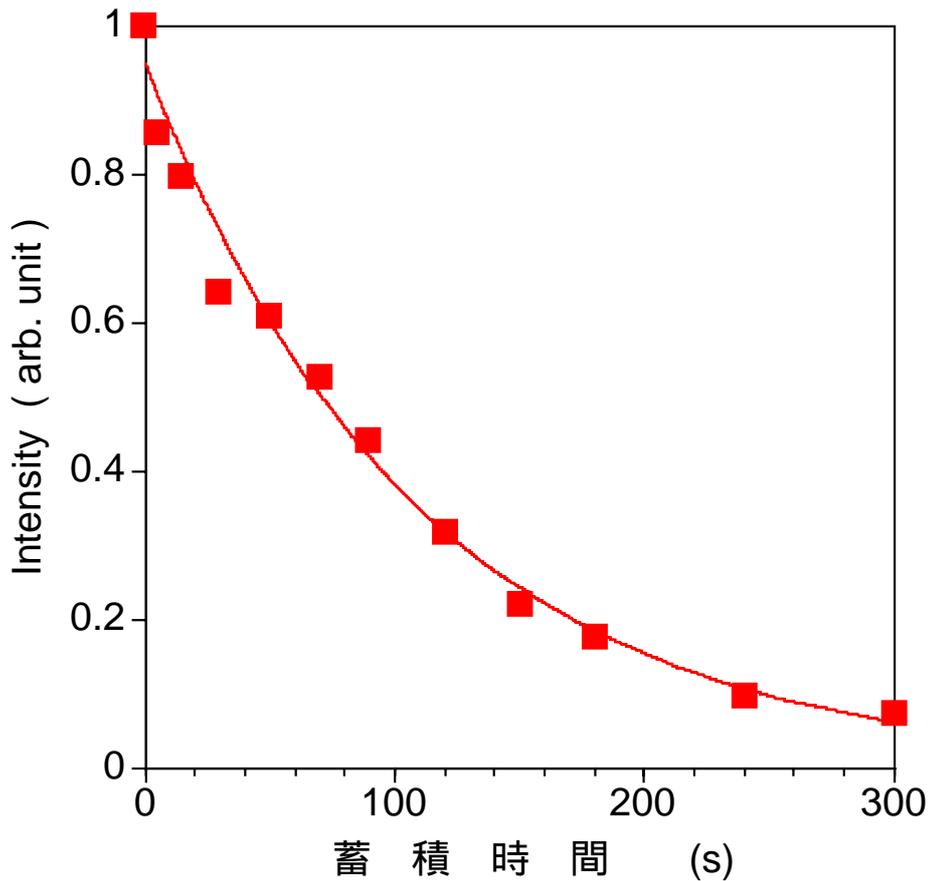


図4-4  $I_2^+$ 強度の蓄積時間依存性．強度はピークの積分強度である．また蓄積時間は，電子線を遮蔽後の時間である．

わりに中性のヨウ素分子がある場合，蓄積寿命は1秒程度であった．Xeガスを緩衝ガスとして導入した場合も同様であった．

### (III)考察

自然にイオントラップから失われていくイオンの数はその時点で蓄積されているイオンの数に比例しているとする，次の微分方程式が成り立つ．

$$\frac{dN_1}{dt} = -k N_1 \quad (4.1)$$

ただし， $N_1$ はその時間に蓄積されているイオンの数， $k$ は消失係数とする．(4.1)式の微分方程式は簡単に解け，

$$N_1 = N_0 e^{-k t} \quad (4.2)$$

となる．ここで $N_0$ は初期のイオンの数である．図4-4の曲線は，積分強度がイオンの数に比例しているとして(4.2)式でフィッティングしたもので，フィッ

ティングによって求められた係数 $N_0$ ,  $k$ は,

$$N_0 = 0.95, k = 9.03 \times 10^{-3}$$

となった. したがってこの条件での $I_2^+$ の蓄積寿命 $\tau$ は,

$$\tau = \frac{1}{k} = 110 \text{ (sec)}$$

であることがわかる.

また, 蓄積中に中性のヨウ素分子やXeがまわりにあると蓄積寿命が短い原因は, 緩衝ガスにより冷却されずに加熱されてしまっているからであると考えられる. 森脇らは $Mg^+$ の緩衝ガスの種類・圧力による冷却効果の違いについて報告している<sup>17)</sup>. 彼らは $H_2 \cdot He \cdot CH_4$ を緩衝ガスに用いて, それぞれについて緩衝ガスの圧力と $Mg^+$ の温度との関係を測定している(図4-5). これによると,  $H_2 > He > CH_4$ の順でよく冷却される. つまり軽い緩衝ガスの方が冷却効果が大きい.  $CH_4$ の場合はz方向については加熱が起こっている.

このことより, まわりに中性のヨウ素分子やXeが存在していると加熱が起こり, 蓄積しているイオンの軌道が大きくなり, トラップより失われていき蓄積寿命が短くなると考えられる.

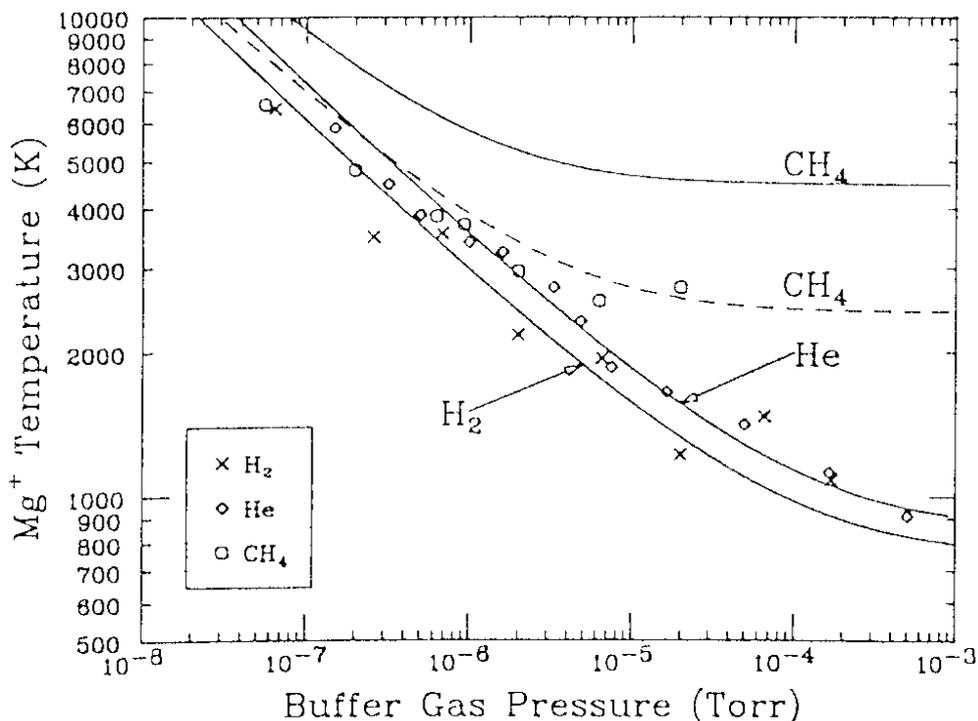


図4-5 緩衝ガスによるクーリング効果の違い.

### 4.3 アルゴンレーザー光の波長による解離度の違い

上で述べたように $I_2^+$ に関する分光学的研究はあまりなされていないため、 $I_2^+$ がどの波長の光を吸収するか、また吸収しても $I_2^+$ が解離するかどうか分からなかった。とりあえずアルゴンレーザーのオールライン光を蓄積しているイオンに照射してみると解離が見られた。

そこでアルゴンレーザーのどの波長で解離反応が起こっているのかを調べることにした。

#### (I)測定手順

コヒーレント社のアルゴンレーザー300はオールライン光でしか発振しないので、この光をプリズムで457.9nm, 476.5nm, 488.0nm, 496.5nm, 514.5nmのレーザー光に分光し、次のような手順で波長を変えて実験を行った。装置図を図4-1に示す。レーザー光はリング電極にあけてある4mmの穴より照射し、イオントラップの中心が焦点になるようにレンズで集光した。レーザー光のパワーは各波長で一定になるようにしたが、プリズムを用いたため波長を変えるごとに光路が変わるので、トラップ内でのパワーが一定かどうかは不明である。

- 1)バルブを開けてヨウ素分子ガスを真空槽中に導入する。
- 2)電子線を照射してヨウ素分子をイオン化する。このときトラップ中のイオン雲が定常状態になるまで電子線を照射しつづける。
- 3)バルブを閉めてヨウ素分子ガスの導入を止める。
- 4)電子線を遮蔽した後、レーザー光を10秒間照射し共鳴用rfの周波数掃引を行う。
- 5)1)から4)を他の波長のレーザー光についても行う。

#### (II)測定結果

各波長における質量スペクトルを図4-6に示す。閉じ込め用RFならびに共鳴用rfの条件は、 $V_{ac} = 250V$ ,  $\Omega = 800kHz$ ,  $V_{dc} = 1V$ , 共鳴用rfを1.2Vで10kHz~100kHzを1.1msで掃引した。またレーザー光のパワーはレンズの手前で40mWである。

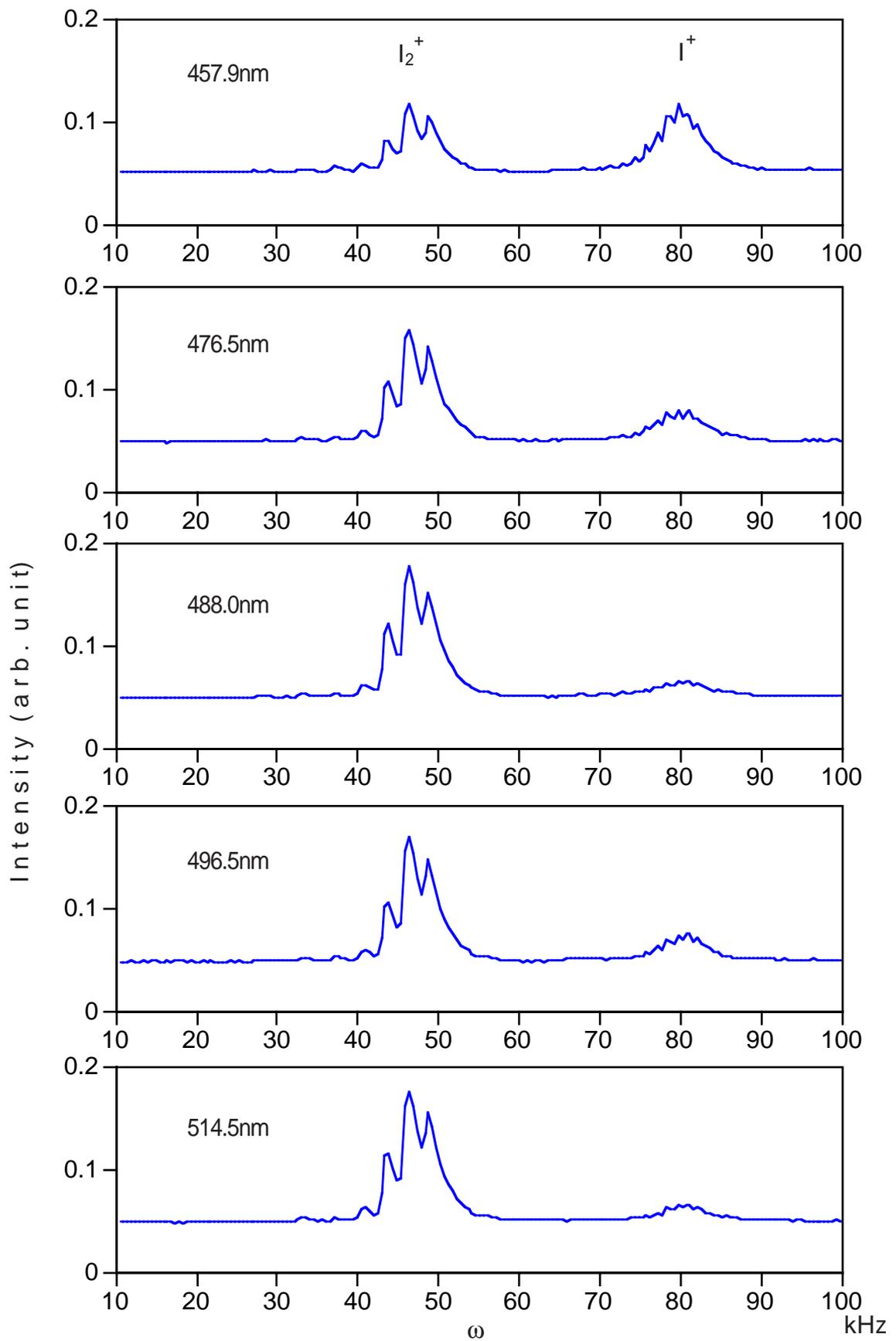


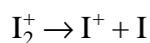
図4-6 解離のレーザー光波長依存性．rf共鳴排出法（周波数掃引）による質量スペクトル．

$V_{ac} = 250V$  ,  $\Omega = 800kHz$  ,  $V_f = 1.2V$  , 掃引時間 = 1.1ms

レーザー光パワー = 40mW , レーザー光照射時間 = 10sec

### (III) 考察

$I_2^+$  の解離反応は次のような反応式で表される．



測定結果より，解離の大部分は457.9nmの光によって起こっていることが分かる．しかし $I_2^+$ の電子状態に対するエネルギー曲線がどのような形をしているか分からないため，どのようなレベルへの遷移が起こって解離しているのか正確には分からないが，図4-7に電子状態のポテンシャルの模式図を示す． $I_2^+$ の解離エネルギーは $2.68\text{eV}^{12)}$ であり，457.9nmの光子1個のエネルギーは $2.7\text{eV}$ である．

本実験の場合， $I_2$ の基底状態 $X^1\Sigma_g^+$ より電子衝撃によりイオン化され $I_2^+$ の基底状態 $X^2\Pi_{3/2g}$ の振動レベルに分布する．その後解離用のレーザー光を吸収し解離可能な励起状態に励起されると考えられる． $X^2\Pi_{3/2g}$ の振動レベルに広く分布しているため，457.9nm光より低エネルギーの光でも解離が起こっていると思われる．次節で解離が1光子の吸収で起こることを示す．

また150eVで加速された電子では全く解離されなかった．中性 $I_2$ 分子から出発して $I_2^+$ イオンとして解離するためには，少なくとも2電子が電離・励起される必要がある．このような2電子過程の起こる確率は非常に小さい．

今後，300nmから500nm付近での波長掃引か，アルゴンレーザー光と赤外レーザー光を同時に照射し赤外レーザーの波長スキャンを行えるようになれば，解離を見ることによって $I_2^+$ の振動準位に関するデータが得られる可能性もあり，今まではほとんど報告されていない $I_2^+$ の電子状態の実測が出来るようになると思われる．

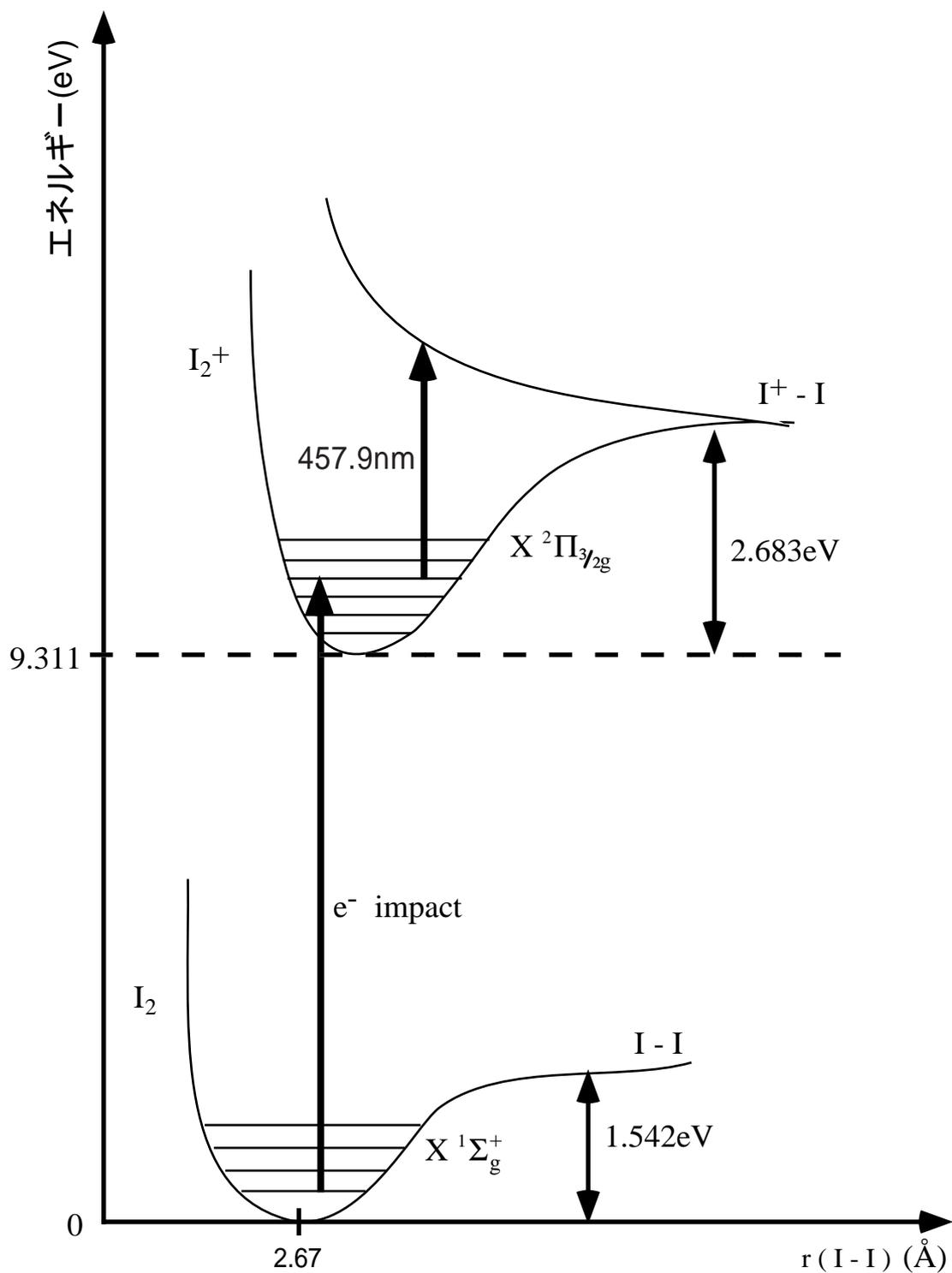


図4-7 ヨウ素分子の電子状態ポテンシャル図（模式図）<sup>16)</sup>  
 電子衝撃により $I_2^+$ の振動準位に励起され，その後457.9nmのレーザー光で解離される．

#### 4.4 $I_2^+$ 解離のレーザー光 (457.9nm) パワー依存性

前節で457.9nmのレーザー光を吸収して解離が起こることが分かったので、この節では457.9nmのレーザー光のパワーとの依存性を調べることにした。

##### (I)測定手順

前節と同様のアルゴンレーザーのオールライン光をプリズムを用いて分光し457.9nmのレーザー光のみを選択した。この時点でのレーザーのパワーは40mWであり、NDフィルターで減光することによりパワーを可変にした。

測定は次のような手順で行った。

- 1)バルブを開けてヨウ素分子ガスを真空槽中に導入する。
- 2)電子線を照射してヨウ素分子をイオン化する。このときトラップ中のイオン雲が定常状態になるまで電子線を照射しつづける。
- 3)バルブを閉めてヨウ素分子ガスの導入を止める。
- 4)電子線を遮蔽した後、レーザー光を10秒間照射し共鳴用rfの周波数掃引を行う。
- 5)1)から4)を他のパワーのレーザー光についても行う。

##### (II)測定結果

$I_2^+$  および解離した  $I^+$  の強度のレーザー光パワー依存性の質量スペクトルを図4-8に、グラフを図4-9に示す。強度はピークの積分強度をとった。閉じ込め用RFならびに共鳴用rfの条件は、 $V_{ac} = 250V$ ,  $\Omega = 800kHz$ ,  $V_{dc} = 1V$ , 共鳴用rfの振幅は1.2Vであり、10kHz~100kHzを1.1msで掃引した。

##### (III)考察

$I_2^+$  および解離により生成された  $I^+$  の時刻  $t$  におけるイオンの数をそれぞれ  $N_1$ ,  $N_2$  とすると、次の連立微分方程式が成り立つ。ただし、電子線をオフにした時間を  $t = 0$  とする。

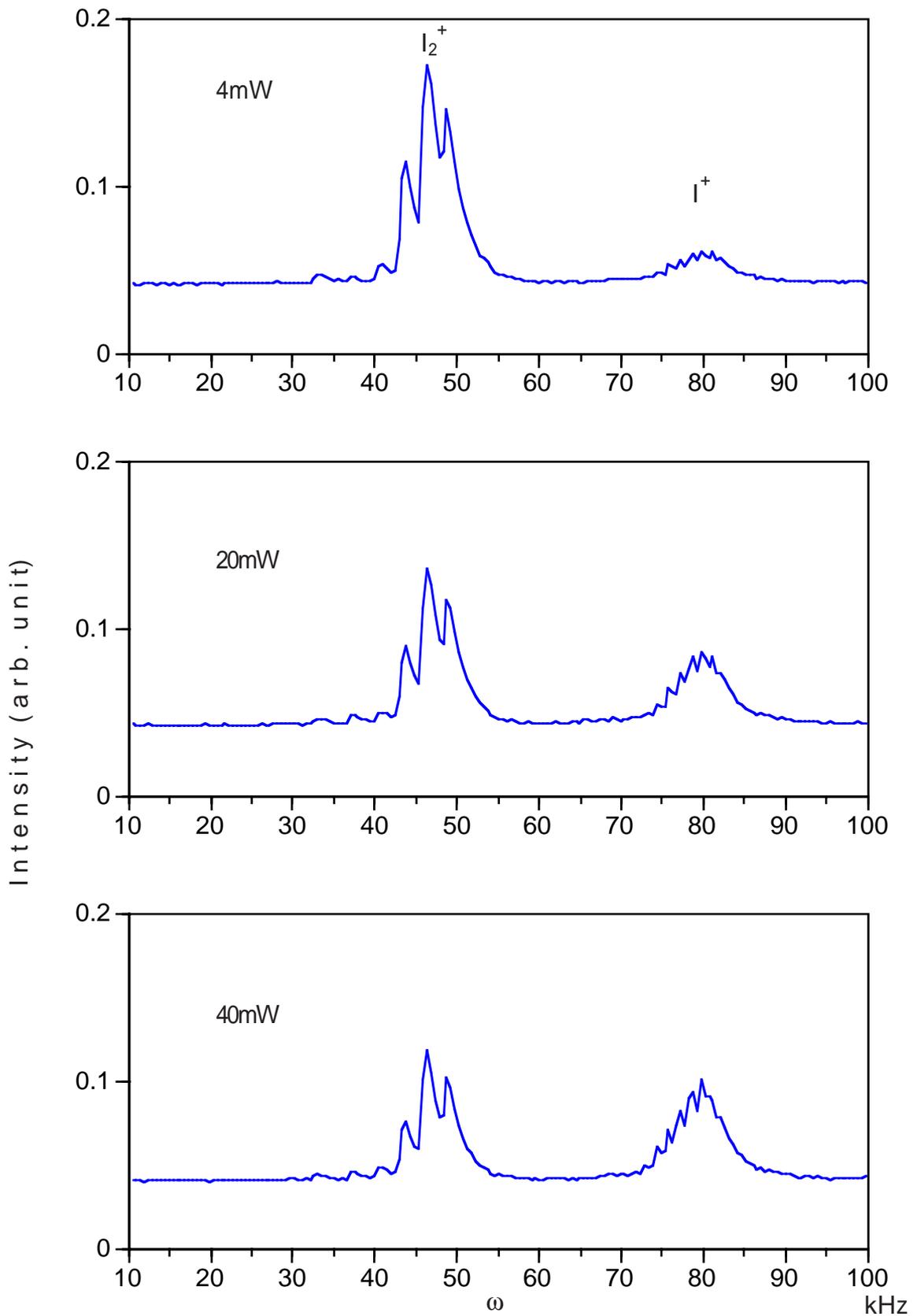


図4-8 解離のレーザー光パワー依存性．rf共鳴排出法（周波数掃引）による質量スペクトル．

$V_{ac} = 250V$  ,  $\Omega = 800kHz$  ,  $V_f = 1.2V$  , 掃引時間 = 1.1ms

レーザー光波長 = 457.9nm , レーザー光照射時間 = 10sec

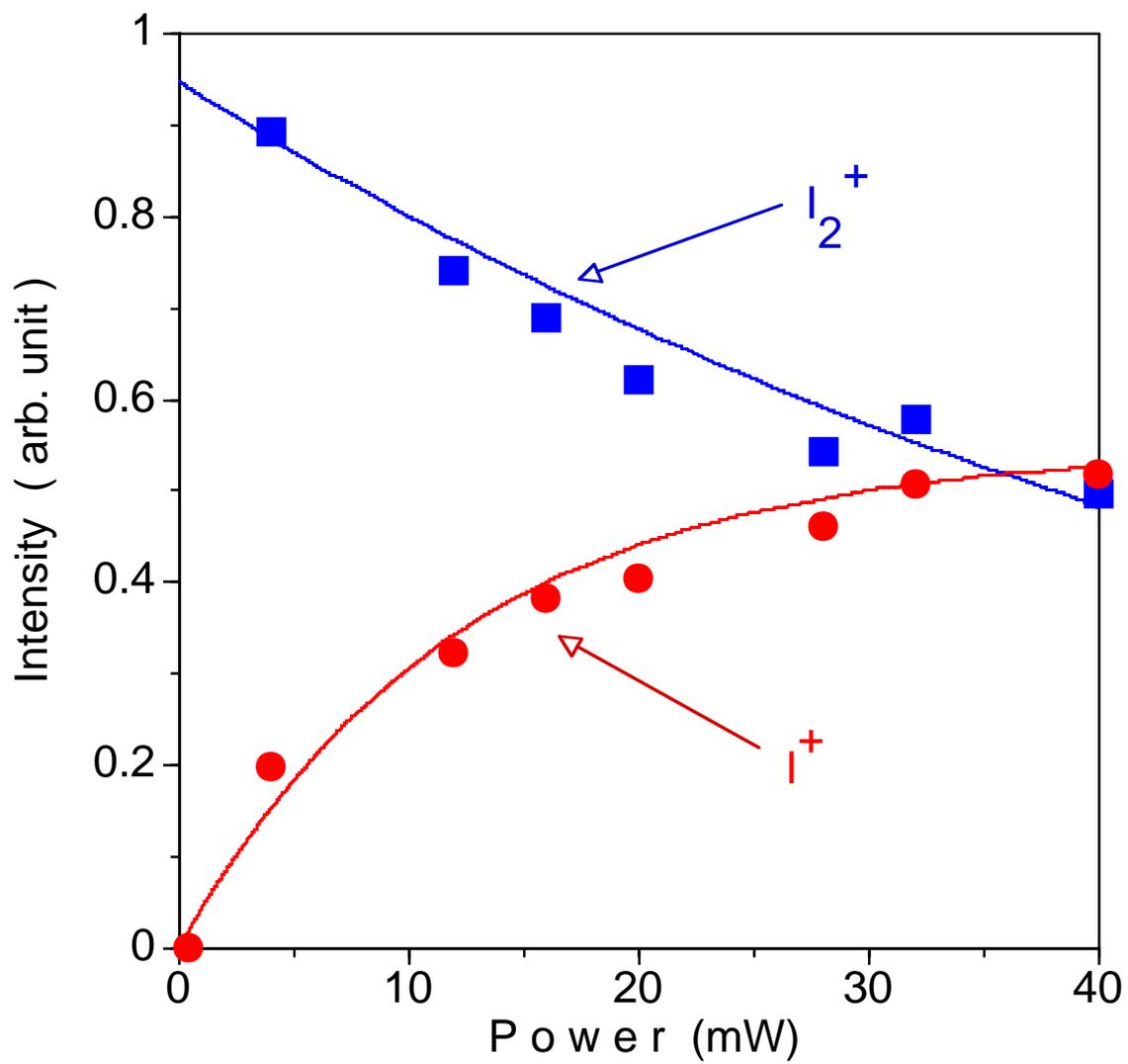


図4-9 解離のレーザー光パワー依存性．強度はピークの積分強度である．  
457.9nmのレーザー光を10秒照射した．

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = -k N_1 - \alpha I N_1 \\ \frac{dN_2}{dt} = -k N_2 + \alpha I N_1 \end{cases} \quad (4.3)$$

(4.3.a)式の第1項は $I_2^+$ が自然に失われていく効果を表しており，4.2と同様その時点のイオンの数に比例した数（消失係数 $k$ ）が失われていくとしている．第2項は $I_2^+$ が解離することにより減っていく効果を表している．ここで解離はレーザー光のパワーとイオンの数に比例（解離係数 $\alpha$ ）して起こると仮定している．また(4.3.b)式の第1項は $I^+$ が自然に失われていく効果を，第2項は $I^+$ が解離により生成される効果を表している．ただし $I^+$ の消失係数は $I_2^+$ の消失係数と等しいとしている．

(4.3)式の連立微分方程式の解は，

$$\begin{cases} N_1 = N_0 e^{-(k+\alpha I)t} \\ N_2 = N_0 e^{-kt} [1 - e^{-\alpha I t}] \end{cases} \quad (4.4)$$

となる．ここで $N_0$ は初期のイオン数である．図4-9の曲線は，積分強度がイオンの数に比例しているとして(4.4)式でフィッティングしたものである．ただし $k$ は4.2で求めた $I_2^+$ の消失係数の値 $9.03 \times 10^{-3}$ であるとし， $t$ は10とした．フィッティングによって求められた係数 $N_0$ ， $\alpha$ は，

$$\begin{aligned} I_2^+ : N_0 &= 1.01, \alpha = 1.67 \times 10^{-3} \\ I^+ : N_0 &= 0.60, \alpha = 8.31 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

となった． $I_2^+$ についてフィッティングした値と， $I^+$ についてフィッティングした値ではかなりの違っている．これは $I_2^+$ と $I^+$ の消失係数 $k$ が同じであるとしたことによると思われる．実際には $I^+$ の $k$ は $I_2^+$ のそれより小さい，すなわち寿命が長いと考えられる．

解離はレーザー光のパワーに比例して起こると仮定した(4.4)式でフィッティング出来たことにより， $I_2^+$ は457.9nmの1個の光子を吸収して解離していることが分かる．

## 4.5 $I_2^+$ 解離のレーザー光 (457.9nm) 照射時間依存性

この節ではレーザー光の照射時間依存性を調べることにより、 $I_2^+$ の光解離の反応時間を求める。

### (I)測定手順

前節と同様のアルゴンレーザーのオールライン光をプリズムを用いて分光し457.9nmのレーザー光のみを選択した。この時点でのレーザー光のパワーは40mWであった。

測定は次のような手順で行った。

- 1)バルブを開けてヨウ素分子ガスを真空槽中に導入する。
- 2)電子線を照射してヨウ素分子をイオン化する。このときトラップ中のイオン雲が定常状態になるまで電子線を照射しつづける。
- 3)バルブを閉めてヨウ素分子ガスの導入を止める。
- 4)電子線を遮蔽した後、レーザー光を適当な時間照射し共鳴用rfの周波数掃引を行う。
- 5)1)から4)をレーザー光の照射時間を変えて行う。照射時間は1秒から60秒まで適当に選んで測定した。

### (II)測定結果

$I_2^+$ および解離した $I^+$ 強度のレーザー光の照射時間依存性の質量スペクトルを図4-10に、グラフを図4-11に示す。強度はピークの積分強度をとった。閉じ込め用RFならびに共鳴用rfの条件は、 $V_{ac} = 250V$ ,  $\Omega = 800kHz$ ,  $V_{dc} = 1V$ , 共鳴用rfは振幅1.2Vで、10kHz~100kHzを1.1msで掃引した。

### (III)考察

レーザー光の照射時間依存性も4.4節と同じように(4.3)式の連立微分方程式で表すことが出来る。図4-9の曲線は、積分強度がイオンの数に比例しているとして(4.4)式でフィッティングしたものである。ただし、 $k$ は4.1で求めた値 $9.03 \times 10^{-3}$ ,  $I$ は40としている。これにより求められた係数 $N_0$ ,  $\alpha$ は、

$$\begin{aligned} I_2^+ : N_0 &= 1.02, \alpha = 1.78 \times 10^{-3} \\ I^+ : N_0 &= 0.64, \alpha = 4.54 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

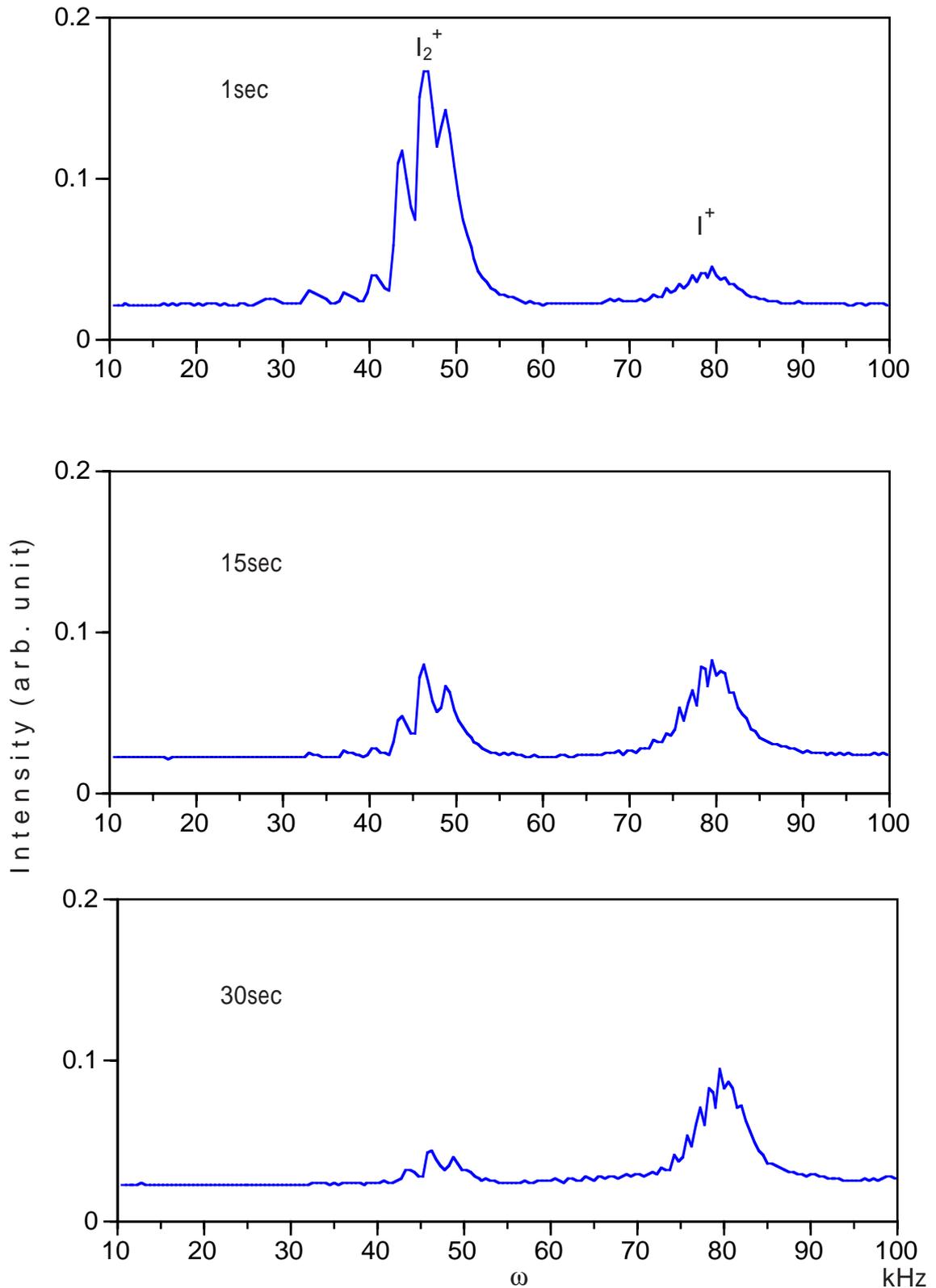


図4-10 解離のレーザー光照射時間依存性．rf共鳴排出法（周波数掃引）による質量スペクトル．

$V_{ac} = 250V$  ,  $\Omega = 800kHz$  ,  $V_f = 1.2V$  , 掃引時間 = 1.1ms

レーザー波長 = 457.9nm , レーザーパワー = 40mW

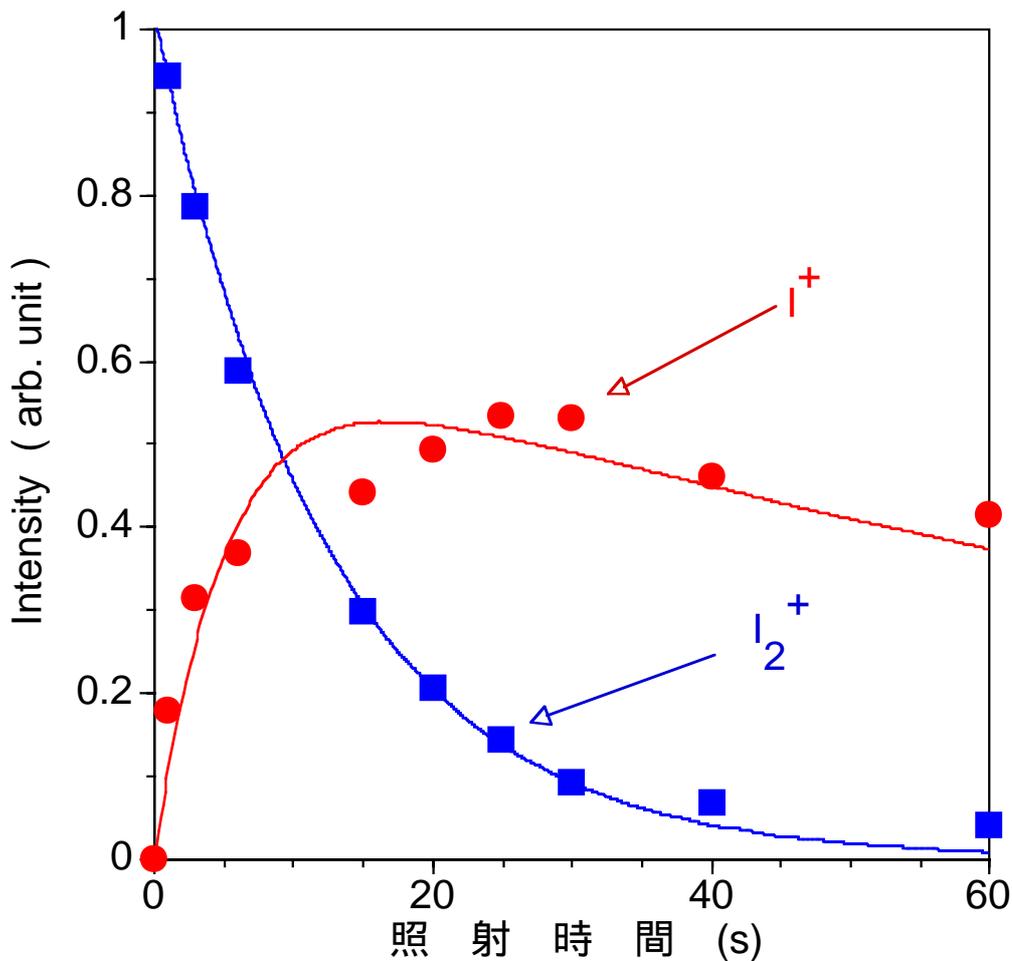


図4-11 解離のレーザー光照射時間依存性．強度はピークの積分強度である．457.9nmのレーザー光を40mWで照射した．

となった． $I_2^+$  についての値と， $I^+$  についての値の違いは，4.4節と同様  $I_2^+$  と  $I^+$  の消失係数  $k$  が同じであるとしたことによると思われる．また4.4節で求められた値と異なるのは，レーザー光のパスが変わってしまったためであると思われる．

上の結果より， $I_2^+$  のレーザー光（457.9nm，40mW）によるこの実験条件下での解離の反応時間  $\kappa$  は，

$$\kappa = \frac{1}{\alpha \times I} = 14 \text{ (sec)} \quad (4.5)$$

なる．

ただし， $\alpha$  は  $I_2^+$  より求めた値を用いた．このように反応時間が14秒と長い真空中のイオンの反応を実験室の装置で観測するのは今まで困難であった．しかし，このような反応でもイオンを長時間蓄積しておけるイオントラップを用いると観測が可能である．

## 5 章 色素分子イオンの蓄積と光解離

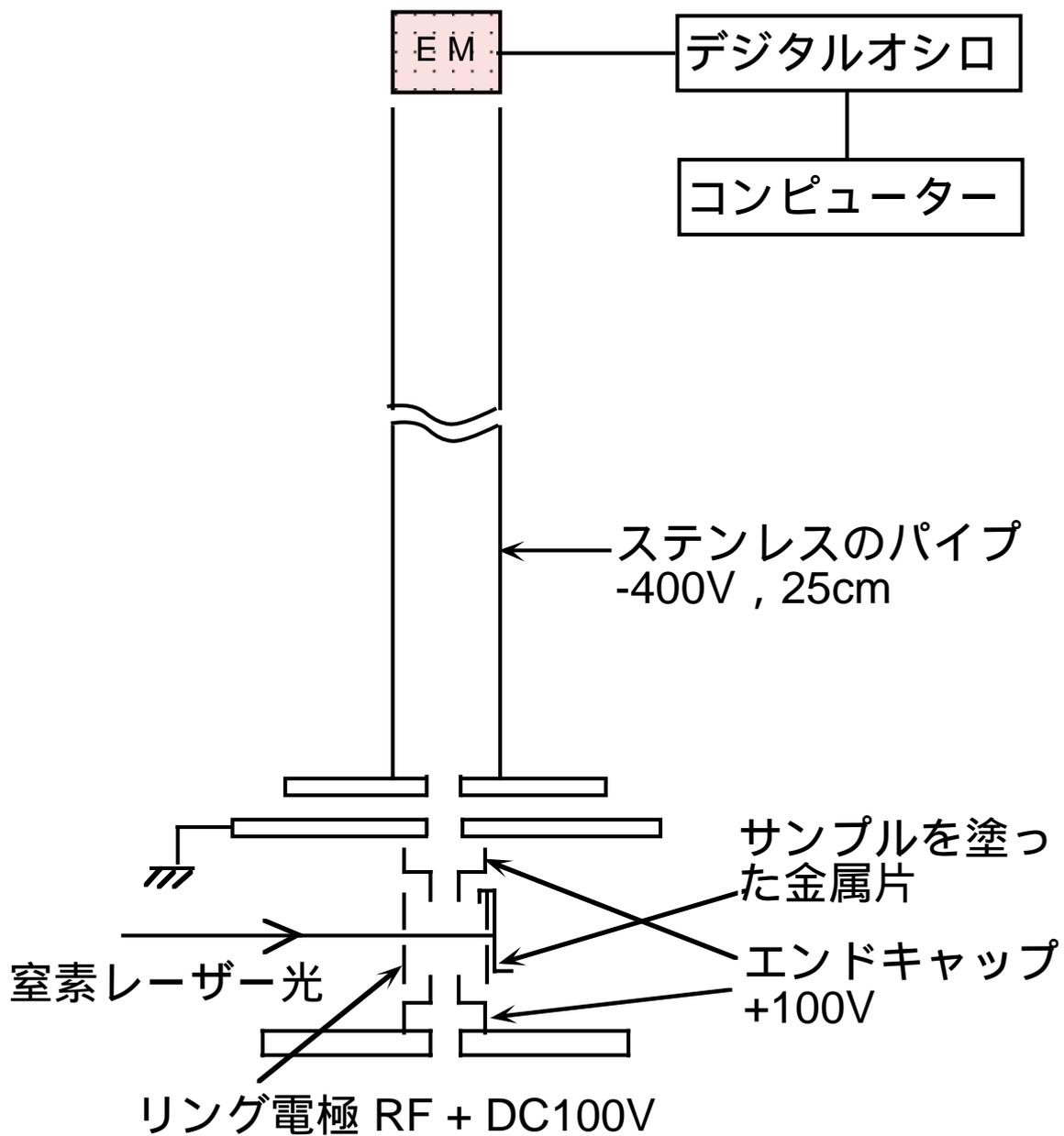
前章ではヨウ素分子イオンのアルゴンレーザー光による光解離反応の観測を行った．この章では色素分子イオンの半導体レーザー励起のCW-YAGレーザーの2倍波（532nm）による光解離反応について述べる．色素分子としてはローダミン6GとサフラニンTを用いた．ローダミン6Gは色素レーザーの色素として非常によく用いられている．これらの色素分子は複素環染料で複塩の形で市販されている．色素レーザーとして用いる場合アルコールに溶かしたり，固体にドープしたりして用いる．ローダミン6G，サフラニンTともに溶液中では正イオン状態で存在し500nm前後に幅広い吸収がある．色素レーザーとして用いる場合，色素の劣化が問題となる．色素の劣化は励起用のレーザー光による解離が起こっているためであろうといわれているが，溶液中では解離が起こりにくく，また発光をモニターすることでしか検出が出来ないため解離したのか判断できないため，あまり調べられていない．そこで筆者は4章で行ったヨウ素分子イオンの光解離反応の観測の技術を応用すれば，イオントラップを用いて色素の劣化のメカニズムを解明できると考えた．

### 5.1 色素分子イオンの蓄積

実験に用いたPaul trap装置の全体図を図5-1に示す．イオントラップ電極はブラウン管の電子銃のレンズ系の一部分を切り取ったものである（図5-2）．3つの円筒電極からなっており，直径15mm，高さ30mmでニッケル製である．3つの電極のうち上下の少し小さめの円筒電極をエンドキャップとして，真ん中の電極をリング電極として用いた．各電極は2本のガラス棒でサポートされている．サポートが電極の外部でされており，内部の電場への影響が全くなく，実際にブラウン管に用いられている物であるため，工作精度がよい．また小型・軽量である．リング電極にはレーザー光を照射するために，放電加工により直径2mmの穴を4つあけてある．トラップ電極は，4章の場合と同様にターボ分子ポンプにより排気された超高真空槽中に入っている．焼き出し後の到達圧力は $3 \times 10^{-8}$  Torrである．ガスの圧力は電離真空計を用いて測定した．閉じ込め用電気回路系は4章の場合と同じである．

このトラップ電極を用いた場合の内部のポテンシャルを計算したものを図5-

a)



b)

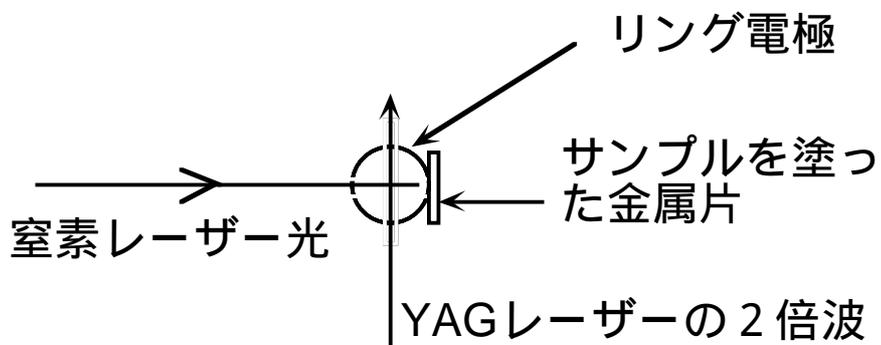


図5-1 a)装置全体図．b)トラップ電極部を上から見た図．窒素レーザー光と解離用YAGレーザー光をリング電極にあけた穴より照射する．

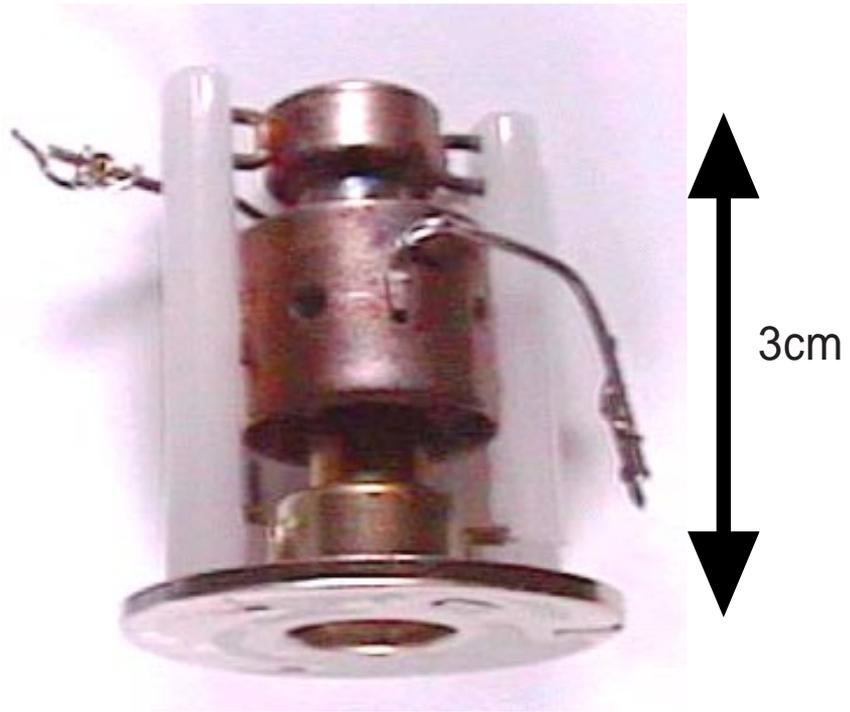


図5-2 ブラウン管の電子銃を改良したトラップ電極（写真）．3つの円筒電極よりなる．

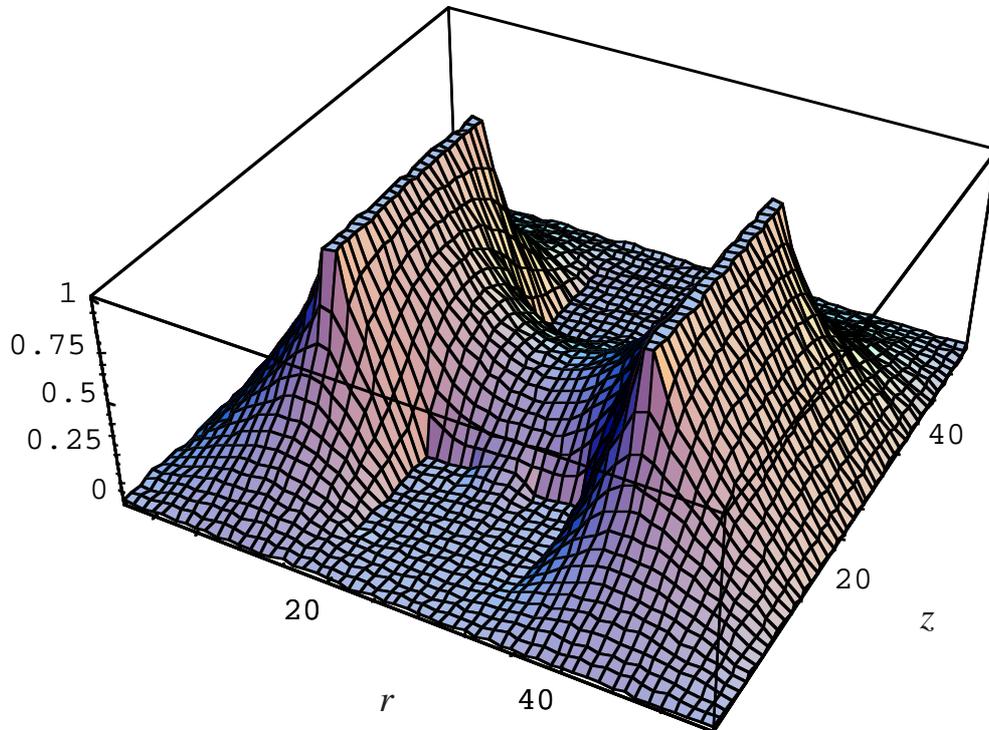


図5-3 ブラウン管の電子銃を改良したトラップ電極を用いた場合の内部のポテンシャル

3に示す．中心付近のポテンシャルは図2-2に示した回転双曲面の電極を用いた場合の鞍状のポテンシャルと同様の形状をしており，蓄積することに関しては問題はないことが分かる．ただし疑似ポテンシャルが(2.10)式で示すような調和ポテンシャルで表せなくなるため，トラップ内のイオンの運動も(2.9)で表されるような運動をしなくなる．

サンプルの導入は次のようにして行った．タンタル板に色素分子のメタノール溶液を適量たらして乾かす．このタンタル板を図5-1に示すように，リング電極にあけた穴をサンプル面がふさぐようにリング電極にぶら下げる．この穴と対向する穴より窒素レーザー光を照射してレーザー脱離イオン化法によりイオン化を行う．生成されたイオンはトラップ内に広がり，蓄積される．このとき緩衝ガスを入れておくと生成されたイオンが衝突で減速され蓄積効率がよくなる．

特に断らない限り緩衝ガスとして $N_2$ ガスを $5 \times 10^{-6}$ Torr程度導入した． $N_2$ は分子であるため同質量の原子より大きく，また振動・回転レベルを持っているため，クーリング効果が大きいと考えられる．4.2節で述べたように緩衝ガスは軽いものの方がよいが，今回用いるサンプルは分子量が300-500と大きいため $N_2$ ガスでも問題ない．またHeがよく用いられる理由は，Heのイオン化ポテンシャルが25.4eVと高いため蓄積中のイオンと電荷移行を起こさないためである．今回用いたような有機分子のイオン化ポテンシャルは， $N_2$ のイオン化ポテンシャル15eVより十分小さく，電荷移行は起こりにくい．

蓄積されたイオンの質量分析は3章で述べたような2段加速の飛行時間型質量分析法（TOF法）と安定領域を用いた質量分析法を使い分けて行った．飛行時間型質量分析法の場合は3.1節で述べたように，すべてのトラップ電極にアースから70V程度浮くように直流電圧を印加しておく．検出器側のエンドキャップに閉じ込め用RFに同期して0Vになるパルスをかけると，蓄積されたイオンは一斉に検出器の方に払い出され，2段加速用の電場によりさらに加速された後，25cmの自由空間を飛行し二次電子増倍管で検出される．イオントラップから2段加速用電極までの距離は3mm，2段加速用の電極間隔は15mmである．信号はデジタルオシロスコープにより入力インピーダンス50 $\Omega$ で観測した．安定領域を用いた質量分析法の場合は，3.2節で述べたように $V_{ac}$ のスweepにより

安定領域よりはずれて蓄積できなくなったイオンをエンドキャップのすぐそばに配置したセラトロンで観測した。V<sub>ac</sub>のスイープはオシレーターからの正弦波と鋸歯状波をかけ算回路を用いてかけ算し，それをアンプ・共振回路を用いて増幅することで行った。信号はデジタルオシロスコープにより入力インピーダンス100kΩで観測した。共にデータはデジタルオシロスコープより GPIBを介してPCに取り込み処理した。

図5-4にローダミン6GのTOFスペクトルを示す。a)は窒素レーザーでイオン化1秒後に払い出したもの，b)はイオン化後20時間40分蓄積後に払い出したものである。20時間40分蓄積しても重い方のイオンがほとんど失われていない。軽い方のイオンは完全に失われているが，これは安定領域からわずかにはずれてしまっていたために長時間蓄積することで失われてしまったと考えられる。1時間程度では両方のイオンともほとんど失われていなかった。以後の実験で5分程度の蓄積ではローダミン6Gイオンがイオントラップから自然に失われていく効果は考えなくてもよい。またb)のスペクトルのピーク幅はa)に比べ細くなっている。これは長時間蓄積している間に緩衝ガスとの衝突でクーリングされトラップの中心に集められたため，位置の広がりが抑えられTOFの分解能が向上したためと考えられる。

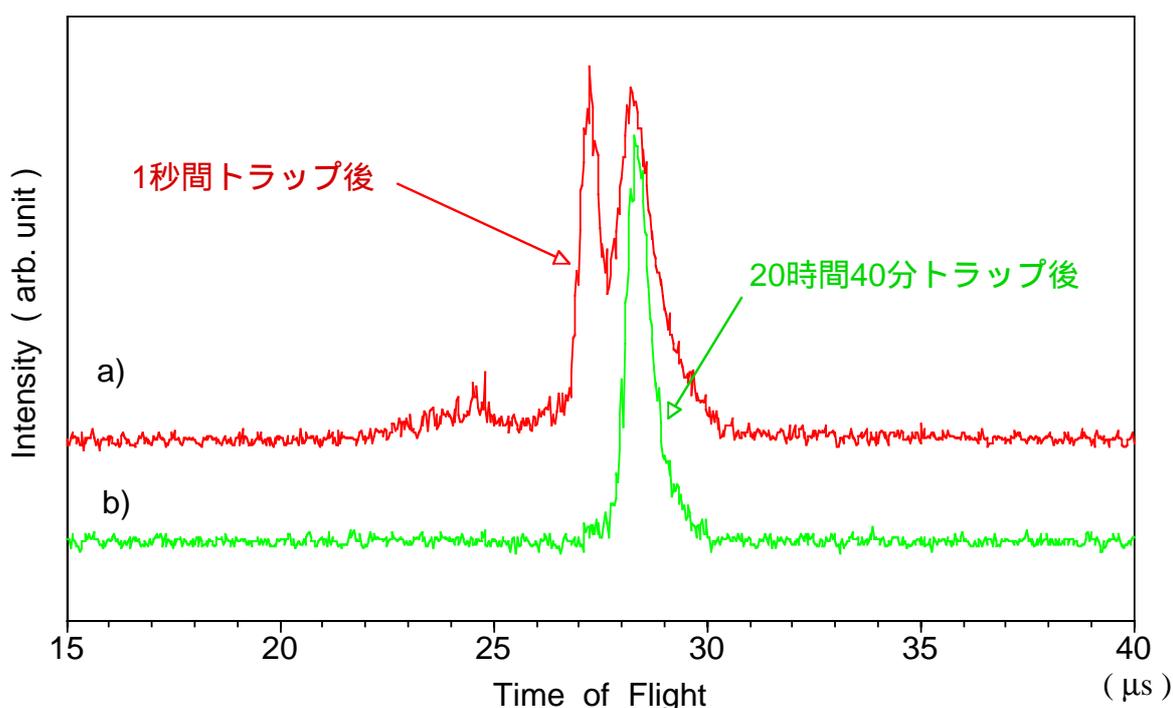


図5-4 ローダミン6GのTOFスペクトル。a)窒素レーザーでイオン化1秒後に払い出したもの。b)イオン化後20時間40分蓄積後に払い出したものである。

## 5.2 色素分子イオンの光解離

この節では半導体レーザー励起のCW-YAGレーザーの2倍波（532nm，1W/cm<sup>2</sup>）で色素分子イオン（ローダミン6G，サフラニンT）が光解離を起こすかどうかを調べる．

### (I)測定手順

レーザーコンパクト社の半導体レーザー励起のCW-YAGレーザーは2倍波（532nm）を30mWで発振できる．このレーザー光を図5-1に示したように，リング電極にあけた4つの穴のうち窒素レーザー光を通すために用いない2つの穴を通し，蓄積中のイオンに照射する．解離生成物の質量分析は，分解能が高い安定領域を用いた質量分析法で行った．サンプルはローダミン6G，サフラニンTを用いた．

- 1)CW-YAGレーザー光の2倍波（532nm）をレンズなどで集光せずに照射しておく．レーザー強度は1W/cm<sup>2</sup>でビーム径は2mmである．
- 2)窒素レーザー光を照射してサンプルをイオン化する．イオンがトラップの中心付近にきたとき，照射してある解離用レーザー光により解離が起こる．
- 3)解離用レーザー光をさらに5秒間照射し， $V_{ac}$ のスイープを開始する．

### (II)測定結果

ローダミン6Gの解離用レーザー光を照射しない場合の質量スペクトルを図5-5a)に，照射した場合の質量スペクトルを図5-5b)に示す．サフラニンTの解離用レーザー光を照射しない場合の質量スペクトルを図5-6a)に，照射した場合の質量スペクトルを図5-6b)に示す．閉じ込め用RFの条件は， $\Omega = 500\text{kHz}$ ， $V_{ac}$  は225～440Vを4msで掃引した．

### (III)考察

図5-5，5-6よりローダミン6G，サフラニンT共にCW-YAGレーザーの2倍波により解離が起こっている．ローダミン6GとサフラニンTの構造式を図5-7に示す．

ローダミン6Gの解離用レーザー光を照射しない場合の質量スペクトルでピー

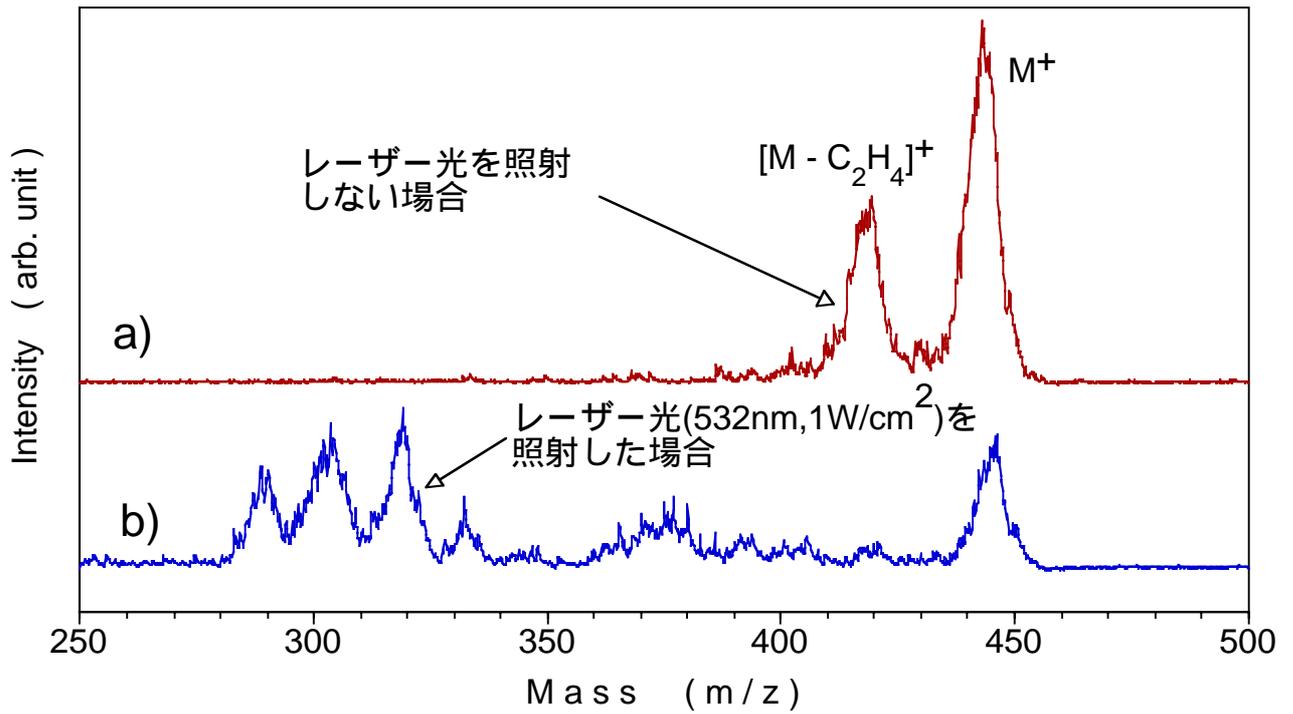


図5-5 ローダミン6Gの解離用レーザー光を照射しない場合の質量スペクトルa)と、照射した場合の質量スペクトルb)。

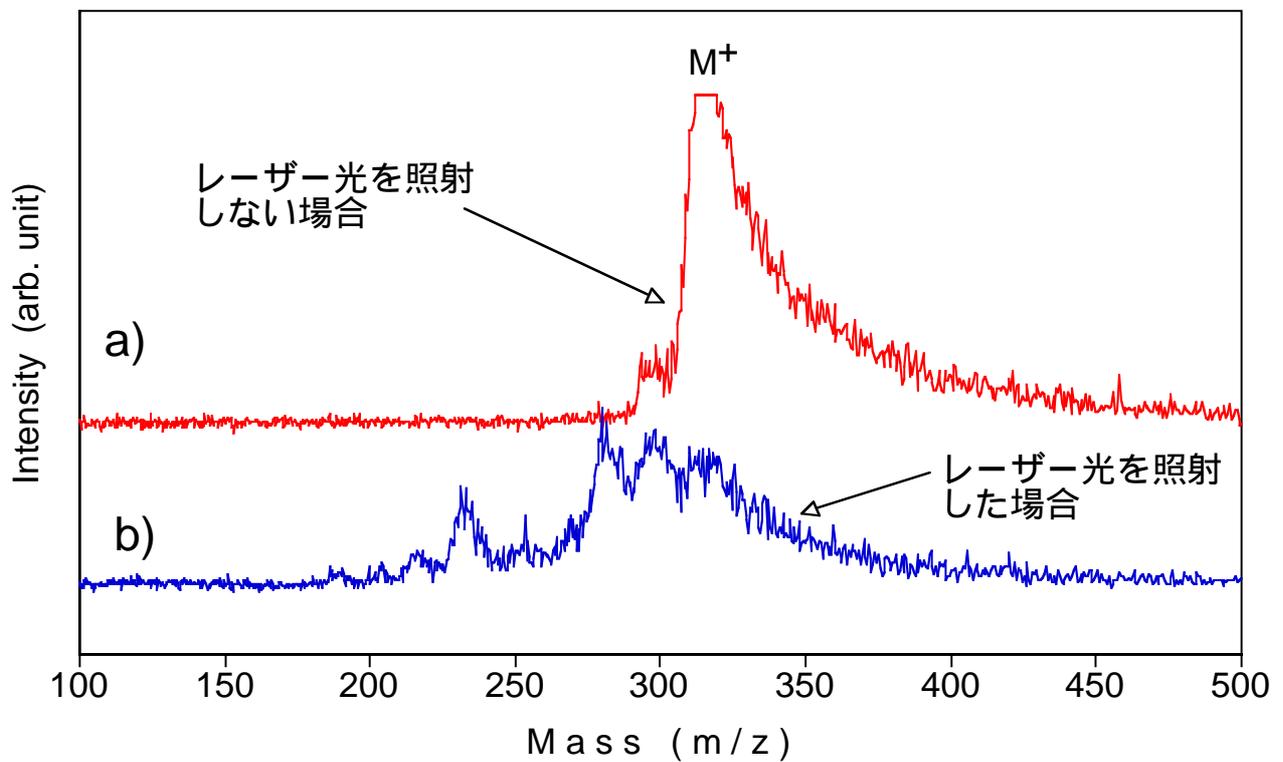
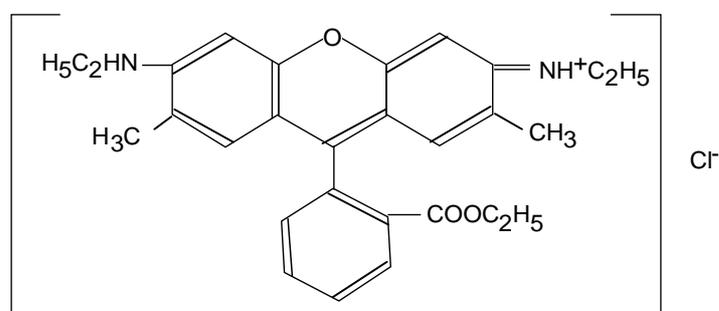


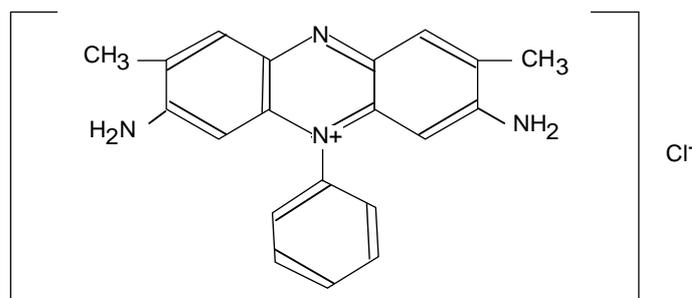
図5-6 サフラニンTの解離用レーザー光を照射しない場合の質量スペクトルa)と、照射した場合の質量スペクトルb)。

クが2本になっているのは、他の質量分析器で測定した結果等より、複塩状態のローダミン6G分子から塩素イオンがとれて正イオンになったもの ( $m/z = 443$ ) とさらにエチル基がとれてそこに水素がついてイオンになっているもの ( $m/z = 415$ ) であると思われる。解離用レーザー光を照射した場合  $m/z = 300$  前後に解離によって生じた娘イオンが見られる。現在の分解能では娘イオンの質量を正確に決めることが出来ないため、ローダミン6Gのどの部分が解離したのかは分からないが、かなり複雑に壊れていると思われる。なお  $m/z=415$  のイオンの方が効率よく解離している。実験条件によっては  $m/z = 443$  のイオンはほとんど解離しないこともあった。この原因に解離過程が関与しているのか、トラップ中のイオンのエネルギー分布が関与しているのかは現在のところ不明である。将来解離用レーザー光の波長依存性が測定できるようになれば、解明できる可能性がある。

サフラニンTの場合は親イオンは複塩状態のサフラニンT分子から塩素イオンがとれて正イオンになったもの ( $m/z = 315$ ) である。解離用レーザー光を照射した場合  $m/z = 280$  前後に解離によって生じた娘イオンが見られる。こちらの場合も現在のところ解離生成物が何であるかは判断できない。



ローダミン6G



サフラニンT

図5-7 ローダミン6GとサフラニンTの構造式

### 5.3 ローダミン6Gイオンの解離のレーザー光パワー依存性

(イオン化3秒後より解離用レーザー光を入射しはじめた場合)

前節でローダミン6Gイオンが532nmのレーザー光を吸収して解離することが分かった。解離用のレーザー光をイオン化と同時に入射した場合は解離が非常によく起こるが、しばらくおいてから照射した場合は解離が非常に起こりにくかった。そこでまずこの節では解離用レーザー光をイオン化3秒後より照射しはじめた場合の、解離の解離用レーザー光パワー依存性を調べることにした。同時に照射した場合については5.5節で述べる。

#### (I)測定手順

解離用のレーザー光(CW-YAGレーザーの2倍波)のパワーはNDフィルターで減光することにより調節した。照射はイオン化3秒後より開始し、60秒間照射した。サンプルはローダミン6Gを用いた。解離生成物の質量分析は定量性のあるTOF法によって行った。

測定は次のような手順で行った。

- 1)窒素レーザーを照射して、ローダミン6Gをイオン化する。
- 2)3秒間ローダミン6Gイオンを蓄積後、解離用レーザー光を60秒照射し解離を起こさせる。
- 3)TOF法により質量分析を行う。
- 4)1)から3)を他のパワーのレーザー光についても行う。

#### (II)測定結果

親イオンと娘イオン強度のレーザー光パワー依存性を示す質量スペクトルを図5-8に示す。閉じ込め用RFの条件は、 $V_{ac} = 200V$ ,  $\Omega = 600kHz$ で、トラップ電極全体をアースポテンシャルより70V浮かしてあり、2段目の加速電圧は-600Vである。

#### (III)考察

この実験条件の場合  $m/z = 443$  の親イオンはほとんど解離しておらず、解離に関与しているのは  $m/z = 415$  (ローダミン6Gよりエチル基がとれたもの) であ

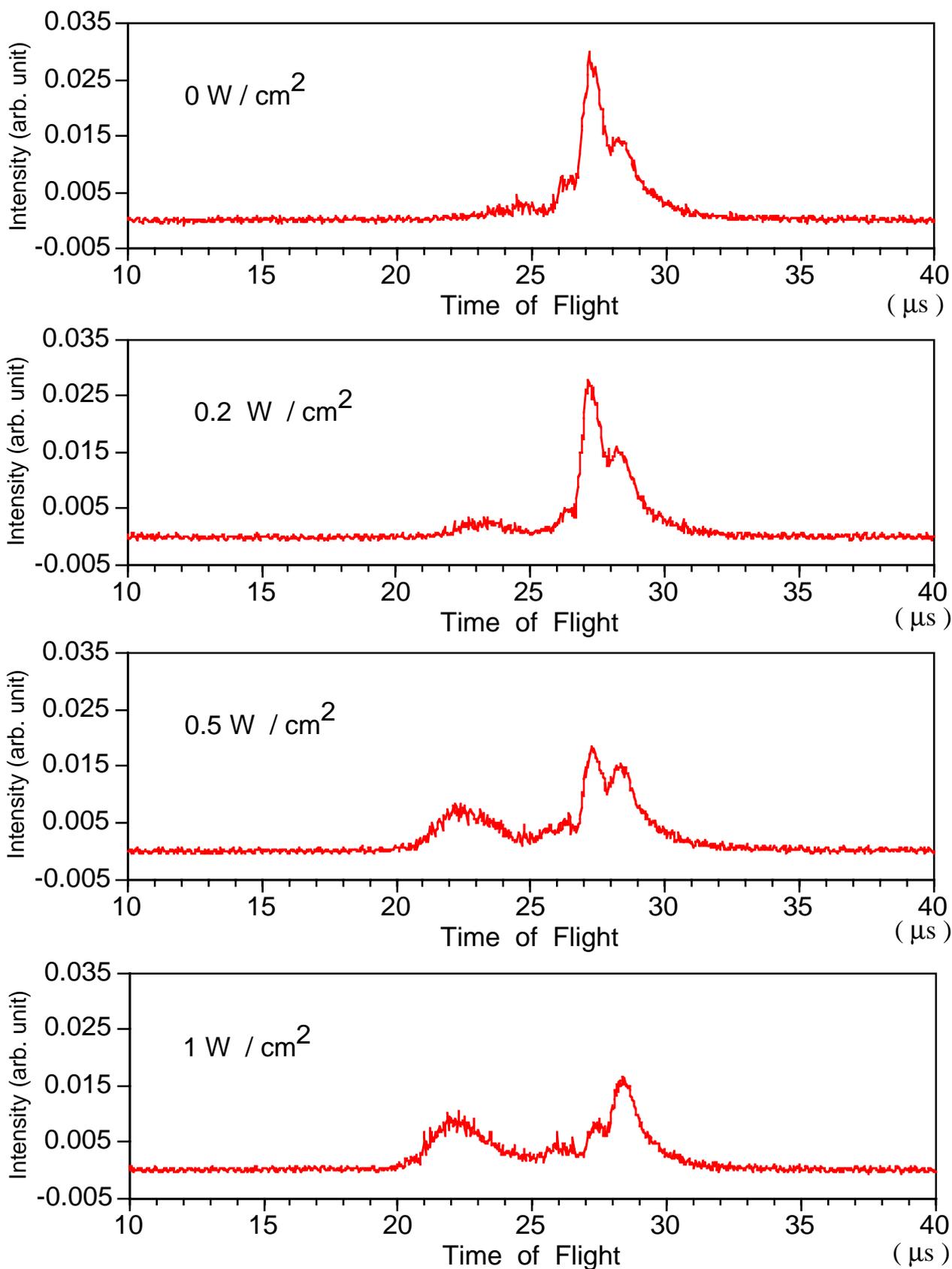


図5-8 解離のレーザー光パワー依存性の質量スペクトル．イオン化3秒後より解離用レーザー光を照射しはじめた場合

$V_{ac} = 275V$  ,  $\Omega = 800kHz$  , トラップ電極全体をアースポテンシャルより70V浮かしてある．2段加速電圧は-600V．レーザー光波長 = 532nm , 60秒照射．

る．したがって生成された娘イオンも  $m/z = 415$  のイオンからのものであるとし，この節と次の節ではこのイオンについて議論する．図5-9に親イオン ( $m/z = 415$ ) と娘イオン強度の解離用レーザー光パワー依存性のグラフを示す．

図5-9のパワー依存性の娘イオンの立ち上がり方は2光子吸収に特有のものであるため，この解離反応は2光子の吸収によるものと仮定する．ただし解離用のレーザー光のパワーが  $< 1\text{W}/\text{cm}^2$  と弱いため，2光子の同時吸収は起こりにくいと思われる．そこでこの解離は図5-10に示すような励起状態を経由した2光子の吸収によるものと仮定する．ここで基底状態のローダミン6Gイオン ( $m/z = 415$ ) の数を  $N_{1g}$ ，励起状態のローダミン6Gイオンの数を  $N_{1e}$ ，解離した娘イオンの数を  $N_2$  とすると，次のレート方程式が成り立つ．ただし，解離用のレーザー光を照射しはじめた時間を  $t = 0$  とする．

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dN_{1g}}{dt} = -\alpha I N_{1g} + \frac{1}{\tau} N_{1e} \\ \frac{dN_{1e}}{dt} = \alpha I N_{1g} - \frac{1}{\tau} N_{1e} - \beta I N_{1e} \\ \frac{dN_2}{dt} = \beta I N_{1e} - k N_2 \end{array} \right. \quad (5.1)$$

(5.1.a)式の第1項は励起定数  $\alpha$  でレーザー光のパワーと基底状態のイオンの数に比例して励起状態に励起される効果を表しており，第2項は寿命  $\tau$  で励起状態から緩和してくる効果を表している．また(5.1.b)式の第1項は基底状態から励起されてくる効果を，第2項は基底状態に緩和していく効果を，第3項は解離定数  $\beta$  でレーザー光のパワーと励起状態のイオンの数に比例して解離されていく効果を表している．(5.1.c)式の第1項は解離してくる効果，第2項はイオントラップの安定領域が親イオンにあっていいため，娘イオンが消失係数  $k$  で娘イオンの数に比例した割合で自然に失われていく効果を表している．

図5-9の曲線は(5.1)式の連立微分方程式の解で，ピーク・積分強度がイオンの数に比例しているとしてフィッティングしたものである．フィッティングによって求められたパラメーター  $\alpha$ ， $\beta$ ， $\tau$ ， $k$  は，

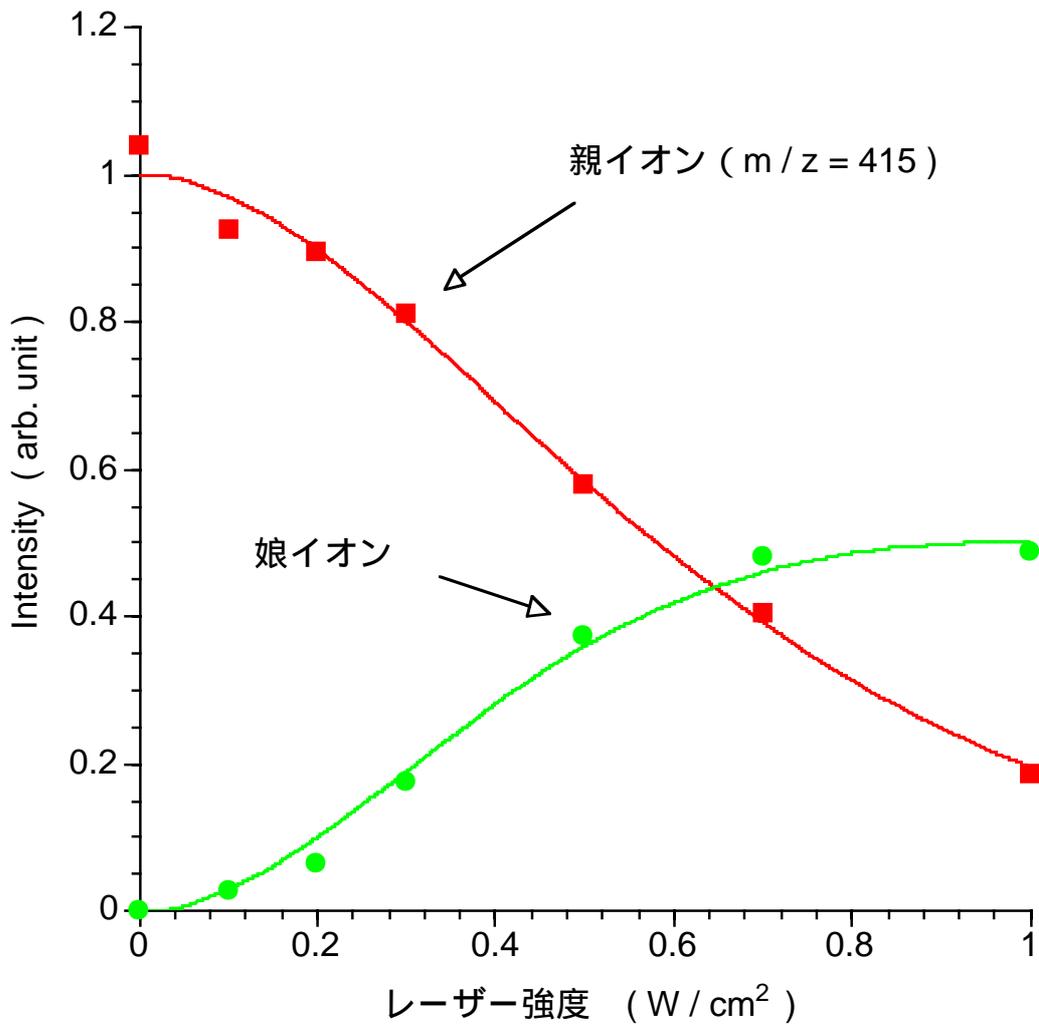


図5-9 解離のレーザー光パワー依存性．イオン化3秒後より解離用レーザー光を照射しはじめた場合．強度はピークの積分強度である．532nmのレーザー光を60秒照射した．

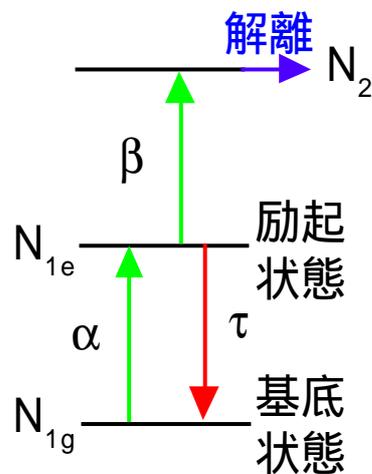


図5-10 ロードミン6Gの解離過程の模式図

親イオン:  $\alpha = 8.6 \times 10^{-5} [\text{m}^2/\text{J}]$ ,  $\beta = 5.7 \times 10^{-6} [\text{m}^2/\text{J}]$ ,  $\tau = 1.1 [\text{s}]$

娘イオン:  $\alpha = 7.0 \times 10^{-5} [\text{m}^2/\text{J}]$ ,  $\beta = 1.2 \times 10^{-5} [\text{m}^2/\text{J}]$ ,  $\tau = 0.95 [\text{s}]$ ,  $k = 1.7 \times 10^{-2} [\text{s}^{-1}]$

となった。

#### 5.4 ローダミン6Gイオンの解離のレーザー光照射時間依存性 (イオン化3秒後より解離用レーザー光を入射しはじめた場合)

この節では解離用レーザー光の照射時間依存性を調べる。

##### (I)測定手順

解離用のレーザー光 (CW-YAGレーザーの2倍波) のパワーは  $1\text{W}/\text{cm}^2$  (ビーム径は2mm) で, 照射する時間を変えた。照射はイオン化後3秒後より開始した。サンプルはローダミン6Gである。解離生成物の質量分析は定量性のあるTOF法によって行った。

測定は次のような手順で行った。

- 1)窒素レーザー光を照射して, ローダミン6Gをイオン化する。
- 2)3秒間ローダミン6Gイオンを蓄積後, 解離用レーザー光を適当な時間照射し解離を起こさせる。
- 3)TOF法により質量分析を行う。
- 4)1)から3)を解離用レーザー光の照射時間を変えて行う。照射時間は1秒から120秒まで適当に選んで測定した。

##### (II)測定結果

親イオンと娘イオン強度の解離用レーザー光照射時間依存性を示す質量スペクトルを図5-11に示す。閉じ込め用RFの条件は,  $V_{ac} = 200\text{V}$ ,  $\Omega = 600\text{kHz}$ で, トラップ電極全体をアースポテンシャルより70V浮かしてあり, 2段目の加速電圧は-600Vである。

##### (III)考察

5.3節と同様, この実験条件の場合  $m/z = 443$ の親イオンはほとんど解離して

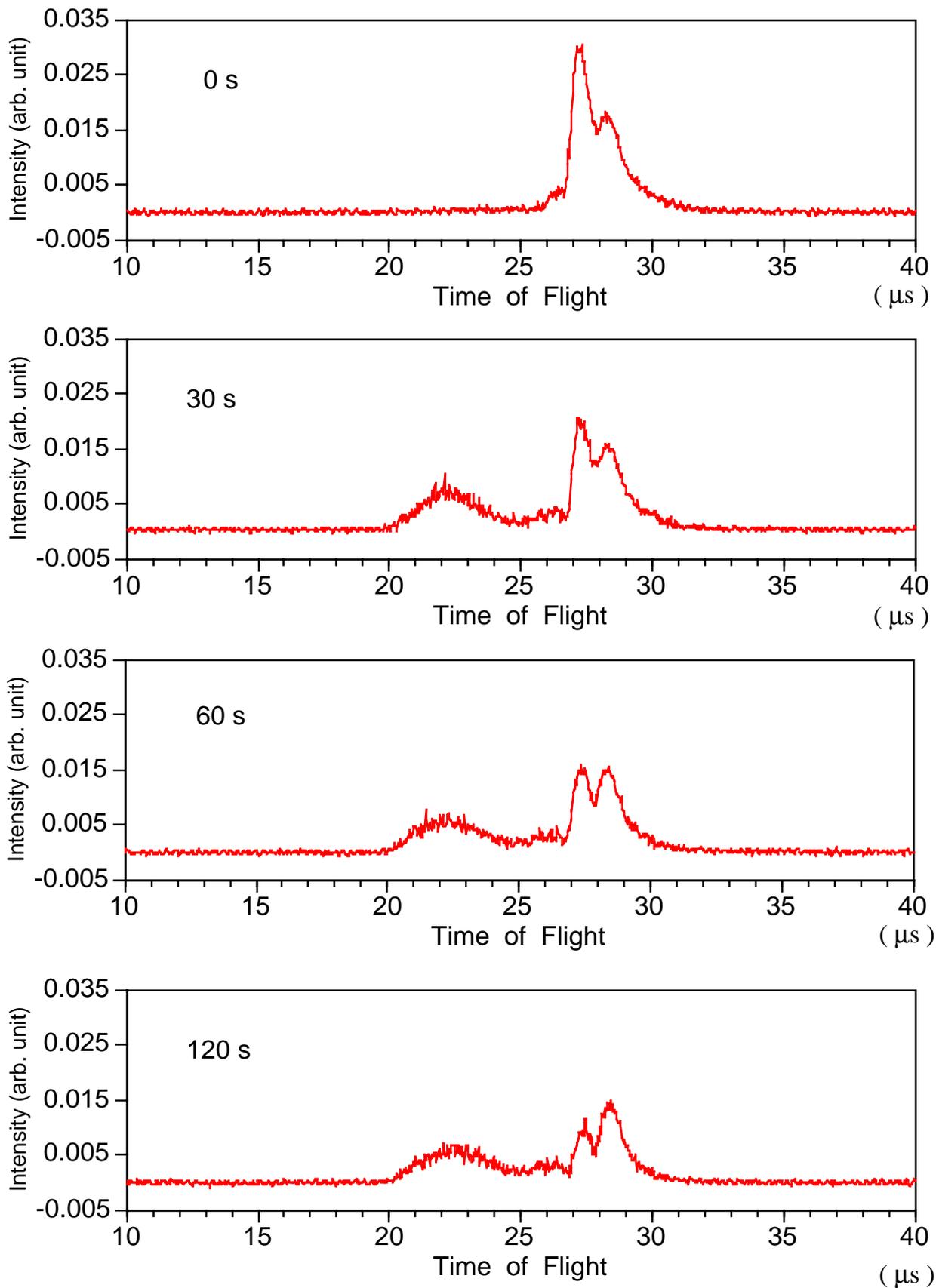


図5-11 解離のレーザー照射時間依存性の質量スペクトル．イオン化3秒後より解離用レーザー光を照射しはじめた場合

$V_{ac} = 275V$  ,  $\Omega = 800kHz$  , トラップ電極全体をアースポテンシャルより70V浮かしてある．2段加速電圧は-600V．レーザー光波長 = 532nm ,  $1W/cm^2$  .

おらず，解離に関与しているのは  $m/z = 415$ （ローダミン6Gよりエチル基がとれたもの）である．したがって生成された娘イオンも  $m/z = 415$  のイオンからのものであるとし，この節と次の節ではこのイオンについて議論する．図5-12に親イオン（ $m/z = 415$ ）と娘イオン強度の解離用レーザー光パワー依存性のグラフを示す．

図5-12の曲線は(5.1)式の連立微分方程式の解で，積分強度がイオンの数に比例しているとしてフィッティングしたものである．フィッティングによって求められたパラメーター  $\alpha$ ， $\beta$ ， $\tau$ ， $k$  は，

$$\text{親イオン: } \alpha = 6.9 \times 10^{-5} [\text{m}^2/\text{J}], \beta = 5.0 \times 10^{-6} [\text{m}^2/\text{J}], \tau = 1.4 [\text{s}]$$

$$\text{娘イオン: } \alpha = 1.2 \times 10^{-4} [\text{m}^2/\text{J}], \beta = 1.4 \times 10^{-5} [\text{m}^2/\text{J}], \tau = 1.5 [\text{s}], k = 2.1 \times 10^{-3} [\text{s}^{-1}]$$

となった．

5.3節でのパワー依存性とこの節の照射時間依存性で，解離は図5-10に示すような励起状態を経由した2光子の吸収によるものと仮定した(5.1)式の解でフィッティング出来たことにより，ローダミン6Gは励起状態を経由した2光子の吸収により解離しているといえる．

またこれらのフィッティングにより求められたパラメーターより，反応断面積・励起状態の寿命を求める．レーザー光を強度を  $I [\text{W}/\text{m}^2]$  の柱状のビームだとし，イオンがすべてこのビームの中に含まれ，その総数が  $N_i$ ，反応断面積を  $\sigma [\text{m}^2]$  とし，上で求めた反応係数  $\alpha [\text{m}^2/\text{J}]$ （あるいは  $\beta$ ）を用いると次の関係が成り立つ．

$$\alpha I N_i = \frac{I}{h\nu} N_i \sigma \quad (5.2)$$

したがって，反応断面積  $\sigma$  は，

$$\sigma = \alpha h\nu [\text{m}^2] \quad (5.3)$$

となる．よって反応断面積・励起状態の寿命は

$$\text{基底状態から励起状態: } \sim 3 \times 10^{-3} [\text{\AA}^2]$$

$$\text{励起状態から解離: } \sim 1 \times 10^{-4} [\text{\AA}^2]$$

$$\text{励起状態の寿命: } \sim 1 [\text{s}]$$

となる．励起状態の寿命が1秒程度と非常に長いことより，この励起状態は準安定励起状態だと思われる．そこで溶液中のローダミン6Gイオン ( $m/z = 443$ ) に関するこれまでに調べられているエネルギー状態（図5-13a）を参考に，この解離反応について考える．ローダミン6Gイオン ( $m/z = 443$ ) には基底状態  $S_0$  から励起

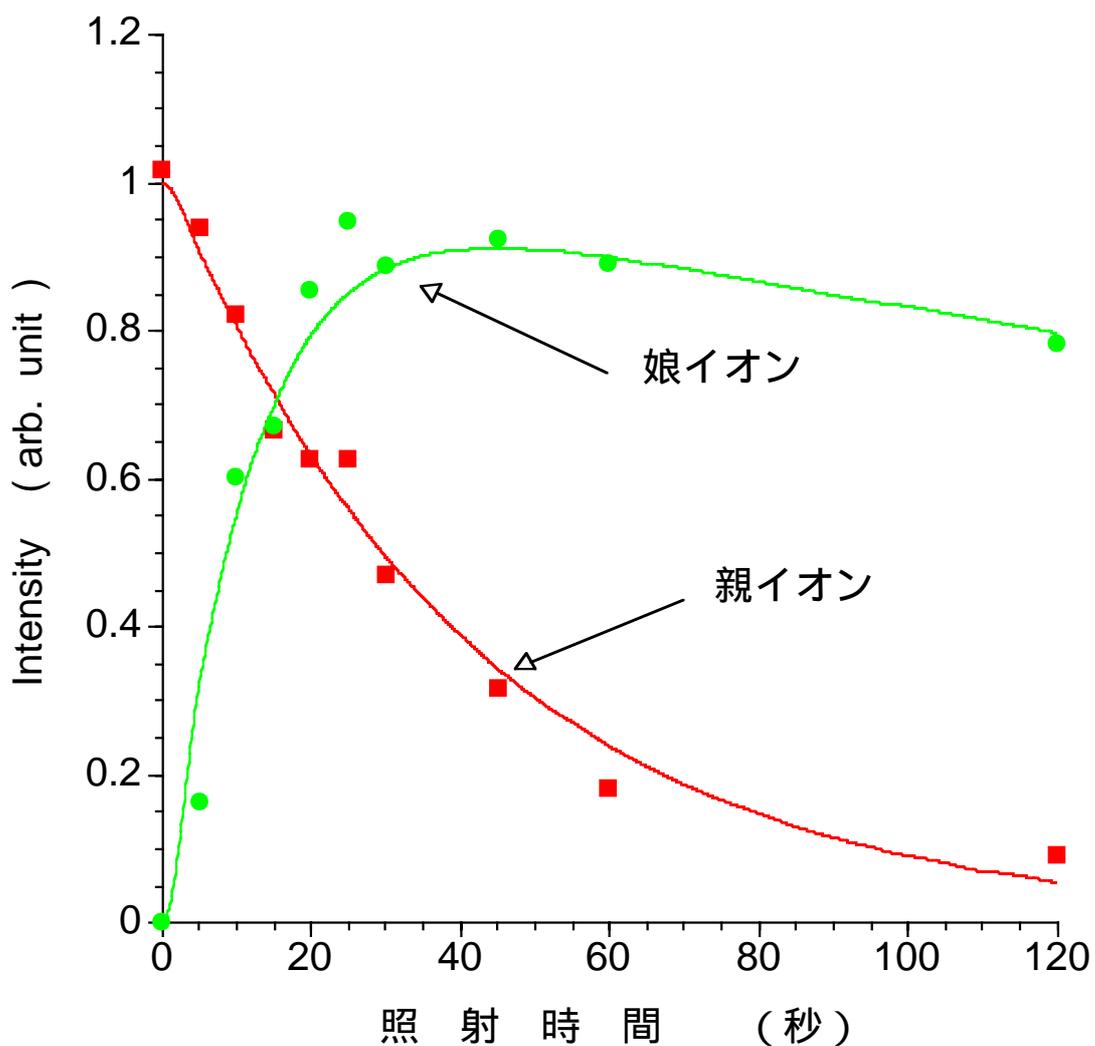


図5-12 解離のレーザー光照射時間依存性．イオン化3秒後より解離用レーザー光を照射しはじめた場合．強度はピークの積分強度である．

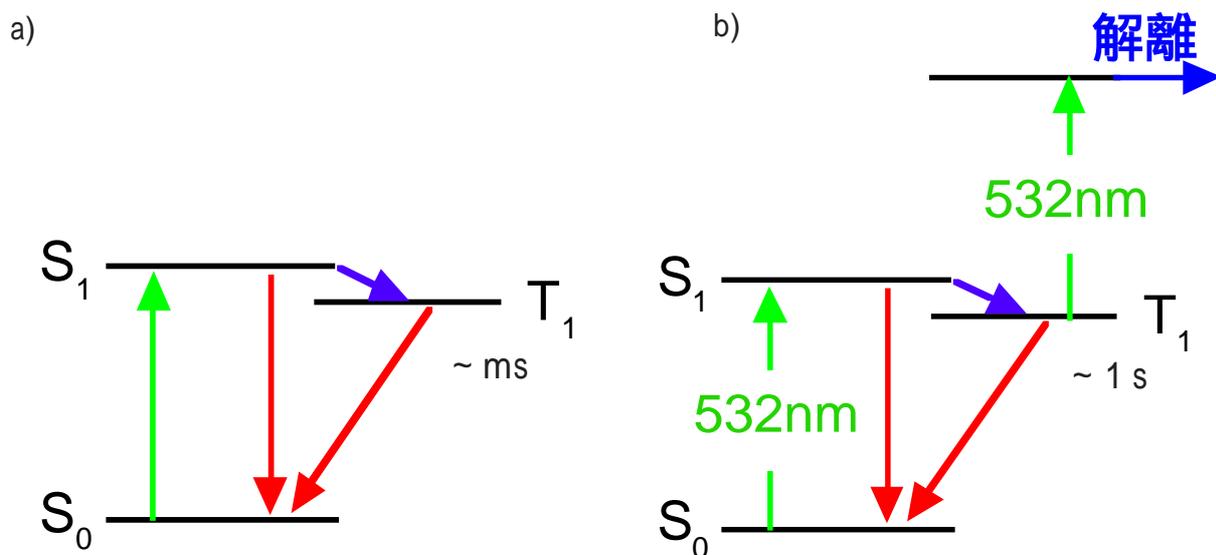


図5-13 ローダミン6Gのエネルギー状態．a)溶液中．b)実験で得られた解離過程

S<sub>1</sub>状態への強い吸収バンドがあり，その中心波長はここで用いたレーザー波長532nmにほぼ一致する．通常色素レーザーの発振にはS<sub>1</sub>からS<sub>0</sub>への遷移が用いられる．S<sub>1</sub>の近傍には三重項T<sub>1</sub>状態があり，S<sub>1</sub>からT<sub>1</sub>へ溶液中で5%程度遷移する．T<sub>1</sub>は準安定状態であり，アルコール溶液中の寿命は数msである．エチル基のとれたローダミン6G(m/z = 415)についてもエネルギー状態に大きな違いはないと仮定すると，上で得られた寿命が0.5秒程度の準安定励起状態はT<sub>1</sub>状態であると思われる．イオントラップ中ではイオンは真空中に孤立した状態であるため，一般にT<sub>1</sub>の寿命は溶液中の場合より長くなると考えられる．よってこの解離は図5-13b)に示すように，S<sub>0</sub>からS<sub>1</sub>に532nmの光を吸収して励起され，そのうちの大部分は光を放出してS<sub>0</sub>状態に緩和し，数%がT<sub>1</sub>状態に行く．長時間532nmの光を照射していると，T<sub>1</sub>の寿命が長いのでT<sub>1</sub>状態にたまってくる．そしてさらに532nmの光を吸収しT<sub>1</sub>状態よりT<sub>x</sub>状態に励起され解離すると考えられる．S<sub>0</sub>からT<sub>1</sub>への反応断面積が $3 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ 程度であり，T<sub>1</sub>からT<sub>x</sub>への反応断面積が $1 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$ 程度である．

溶液中ではまわりに媒質があるため，媒質との相互作用でT<sub>1</sub>状態の寿命が短いので起こりにくいような反応も，イオントラップを用いてイオンを真空中に孤立させることで容易に観測が可能になる．

## 5.5 ローダミン6Gイオンの解離のレーザー光パワー依存性 (イオン化と同時に解離用レーザー光を照射した場合)

5.3節と5.4節でローダミン6Gイオンの光解離の532nmのレーザー光のパワーならびに照射時間依存性を，イオン化3秒後から照射しはじめた場合について調べた．この節では解離用レーザー光をイオン化と同時に照射した場合についての解離用レーザー光のパワー依存性を調べる．

### (I)測定手順

解離用のレーザー光(CW-YAGレーザーの2倍波)のパワーはNDフィルターで減光することにより調節した．照射はイオン化前より開始し，イオン化後10秒間照射した．サンプルはローダミン6Gを用いた．解離生成物の質量分析は

定量性のあるTOF法によって行った。

測定は次のような手順で行った。

- 1) 解離用のレーザー光を照射しておく。
- 2) 窒素レーザー光を照射してサンプルをイオン化する。イオンがトラップの中心付近にきたとき、照射してある解離用レーザー光により解離が起こる。
- 3) 解離用レーザー光をさらに3秒間照射し、TOF法により質量分析を行う。
- 4) 1)から3)を他のパワーのレーザー光についても行う。

## (II)測定結果

親イオンと娘イオンの強度のレーザー光パワー依存性の質量スペクトルを図5-14に、グラフを図5-15に示す。強度はピークの積分強度をとり、レーザー光を照射しない場合の親イオンの強度でノーマライズしてある。ただし親イオンは $m/z = 443$ 、 $415$ の2つのピークを足したもの、娘イオンはこれらより軽いイオンをすべて足したものとしている。閉じ込め用RFの条件は、 $V_{ac} = 200V$ 、 $\Omega = 600kHz$ で、トラップ電極全体をアースポテンシャルより70V浮かしてあり、2段目の加速電圧は-500Vである。

## (III)考察

窒素レーザー光によるイオン化と同時に解離用のレーザー光を照射した場合解離が非常に効率よく起こるため、イオン化直後はローダミン6Gが励起状態に分布している可能性がある。ただしイオンがサンプル面から解離用レーザー光の光路まで達するまでに $\mu s$ 程度はかかると思われるため、この時間では緩和しないような励起状態である。一般に一重項同志の緩和は $10^{-8}s$ 程度で起こるため、この励起状態は準安定三重項であり図5-13の $T_1$ 状態に多く分布していると考えられる。したがって同時に照射した場合の解離は、上で求めた解離過程に基づけば $T_1$ 状態から1光子の吸収で起こりうる。そこで図5-15のパワー依存性は1光子吸収であると仮定する。ただしこの依存性の傾きより、吸収には2種類以上の過程があると思われる。そこでこの解離は図5-16に示すような吸収断面積の異なる2種類の1光子の吸収によるものだと仮定する。ここで解離定数 $\alpha$ で解離していくローダミン6Gイオンの数を $N_{11}$ 、解離定数 $\beta$ で解離していくローダミ

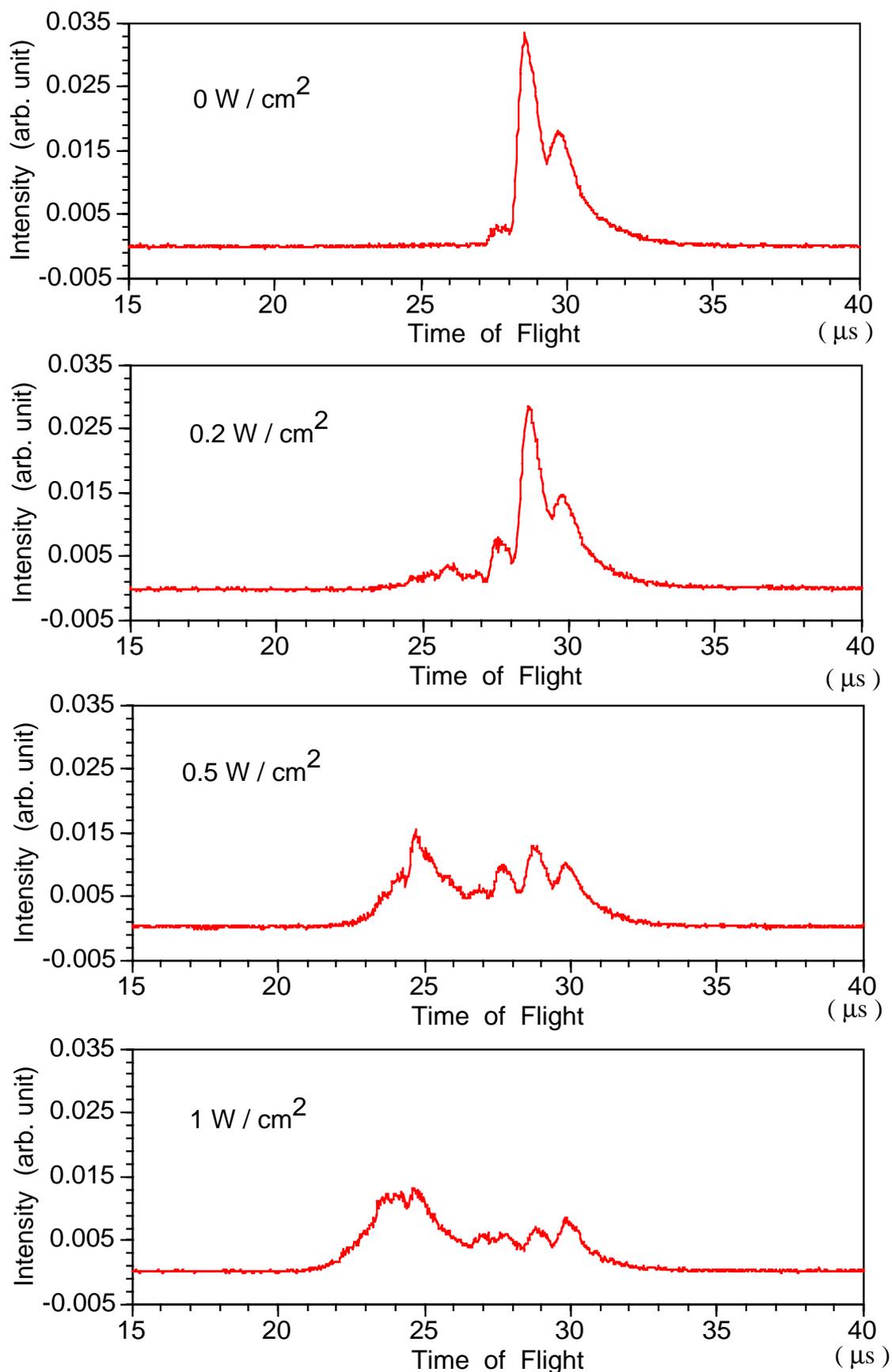


図5-14 解離のレーザー光パワー依存性の質量スペクトル．イオン化と同時に解離用レーザー光を照射しはじめた場合

$V_{ac} = 200V$  ,  $\Omega = 600kHz$  , トラップ電極はアースから70V浮かしてある．2段加速電圧は-500V．レーザー光波長 = 532nm , 3秒間照射．

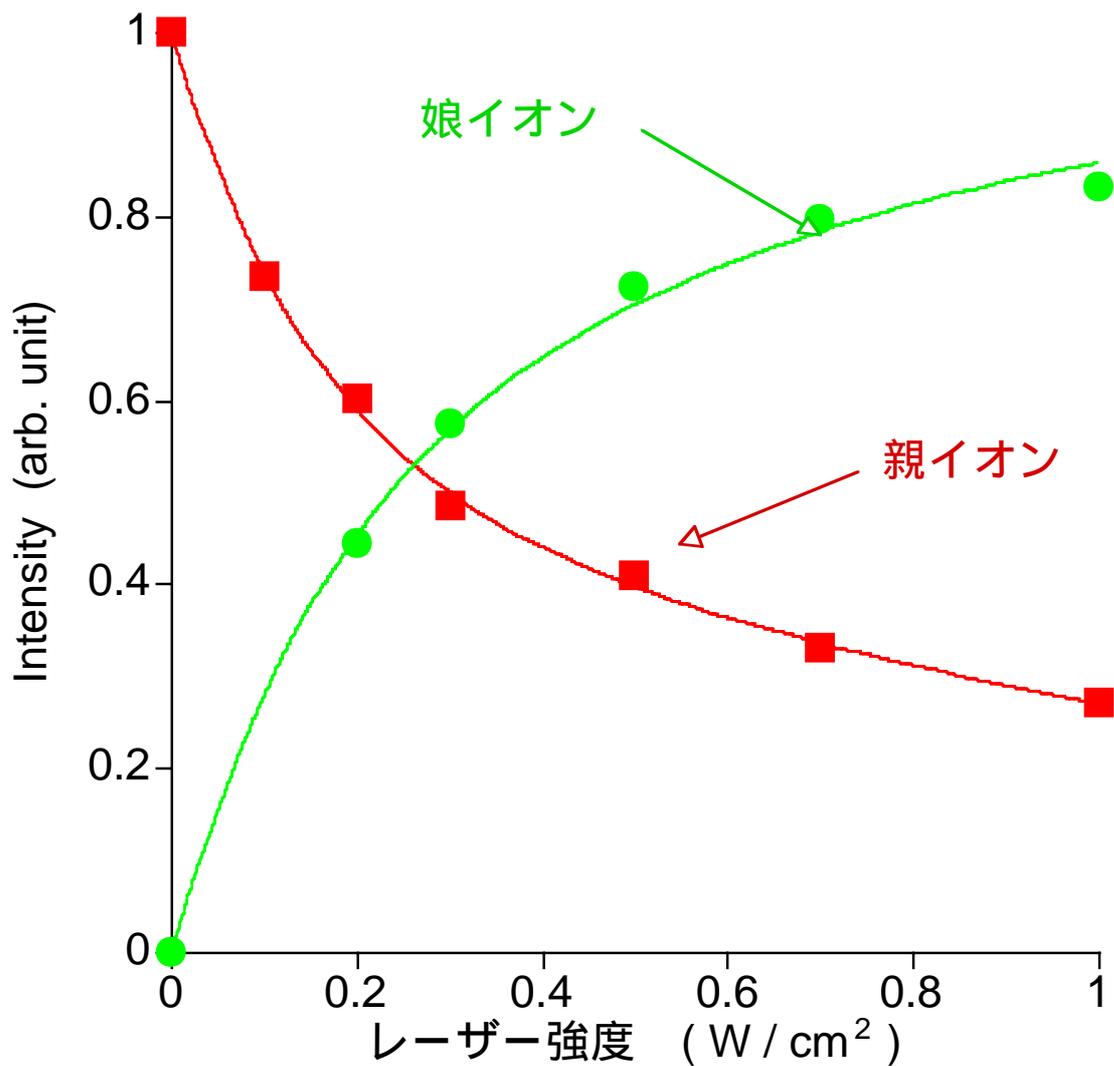


図5-15 解離のレーザー光パワー依存性．イオン化と同時に解離用レーザー光を照射しはじめた場合

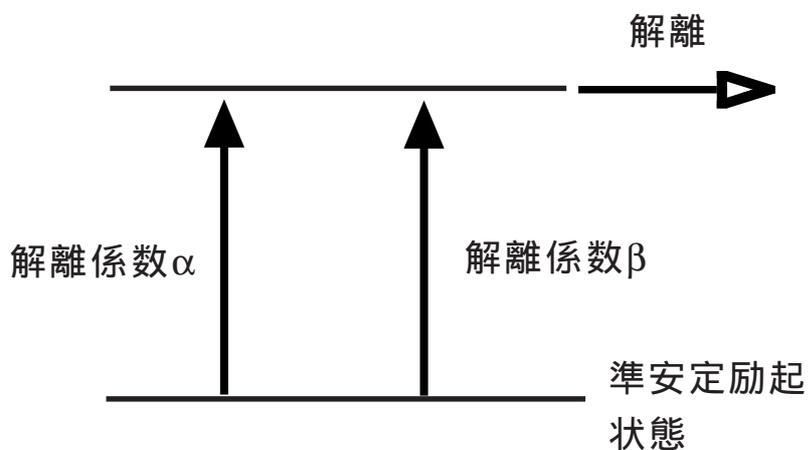


図5-16 解離用レーザー光をイオン化と同時に照射し始めた場合の解離過程の模式図

ン6Gイオンの数を $N_{12}$ ，親イオンの総数を $N_1 = N_{11} + N_{12}$ ，解離した娘イオンの数を $N_2$ とすると，次のレート方程式が成り立つ．ただし，解離用のレーザー光を照射しはじめた時間を $t = 0$ とする．

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dN_1}{dt} = -\alpha I N_{11} - \beta I N_{12} \\ N_1 = N_{11} + N_{12} \\ \frac{dN_2}{dt} = \alpha I N_{11} + \beta I N_{12} - k N_2 \end{array} \right. \quad (5.4)$$

(5.4.a)式の第1項は解離定数 $\alpha$ で，第2項は解離定数 $\beta$ でレーザーのパワーと励起状態のイオンの数に比例して解離していく効果を表している．また(5.4.b)式の第1項は解離定数 $\alpha$ で，第2項は解離定数 $\beta$ で解離した効果，第3項はイオントラップの安定領域が親イオンにあっていいため，娘イオンが消失係数 $k$ で娘イオンの数に比例した割合で自然に失われていく効果を表している．

図5-15の曲線は(5.4)式のレート方程式の解で，積分強度がイオンの数に比例しているとしてフィッティングしたものである．フィッティングによって求められたパラメーター $N_{11}$ ， $N_{12}$ ， $\alpha$ ， $\beta$ ， $k$ は，

$$\text{親イオン: } N_{11} = 0.46, N_{12} = 0.54, \alpha = 6.3 \times 10^{-4} [\text{m}^2/\text{J}], \beta = 1.4 \times 10^{-4} [\text{m}^2/\text{J}]$$

$$\text{娘イオン: } \alpha = 6.7 \times 10^{-4} [\text{m}^2/\text{J}], \beta = 6.8 \times 10^{-5} [\text{m}^2/\text{J}]$$

となった．これよりイオン化直後のローダミン6Gイオンの46%は解離断面積 $2 \times 10^{-2} \text{Å}^2$ 程度で，54%は解離断面積 $1 \times 10^{-3} \text{Å}^2$ 程度で解離することがわかる．これらの解離前の状態が共に $T_1$ 状態であるのか，別の励起状態であるのか，あるいは $m/z = 443$ と $m/z = 415$ のイオンの違いであるのかは現時点では不明である．しかし，イオン化直後は，準安定励起状態に多く分布しており1光子の吸収で解離が起こっている．数秒後から解離用レーザー光を照射した場合は，この励起状態から基底状態 $S_0$ にほとんどのイオンが緩和しているため解離が起こりにくいと考えられる．

## 5.6 イオン化後解離用レーザーを照射するまでの時間依存性

5.5節でイオン化と同時に解離用レーザー光を照射した場合のパワー依存性を調べた．これよりイオン化直後は準安定励起状態に多く分布しており解離は1光子の吸収で起こり，数秒間で基底状態に緩和することが分かった．そこでこの節ではこの準安定励起状態の寿命を測定するため，イオン化から解離用レーザー光を照射し始めるまでの時間依存性を測定した．

### (I)測定手順

解離用のレーザー光（CW-YAGレーザーの2倍波）を窒素レーザー光でイオン化後適当な時間経過後から照射しはじめた．サンプルはローダミン6Gを用いた．解離生成物の質量分析は定量性のあるTOF法によって行った．

測定は次のような手順で行った．

- 1)窒素レーザー光を照射してサンプルをイオン化する．
- 2)適当な時間経過後に解離用レーザー光を照射し始める．時間の制御は，解離用レーザー光のシャッターを手動で開き，フォトダイオードで窒素レーザー光と解離用レーザー光を受けて時間間隔を測定した．
- 3)解離用レーザー光を10秒間照射し，TOF法により質量分析を行う．
- 4)1)から3)を他の時間間隔についても行う．今回は0s，～200ms，1sについて行った．

### (II)測定結果

イオン化後解離用レーザー光を照射し始めるまでの時間依存性の質量スペクトルを図5-17に示す．閉じ込め用RFの条件は， $V_{ac} = 150V$ ， $\Omega = 500kHz$ で，トラップ電極全体をアースポテンシャルより150V浮かしてあり，2段目の加速電圧は-400Vである．

### (III)考察

5.5節で述べたようにイオン化直後は準安定励起状態に存在していると考えられる．図5-17によれば，イオン化から数百ms後で解離の割合が50%になっている．したがってこの準安定励起状態の寿命は数百ms程度であると考えられる．

この値は5.3節，5.4節で別の方法で求めた $T_1$ 状態の寿命とほぼ一致する．よってこの準安定励起状態は $T_1$ 状態である可能性が高い．残念ながら現時点ではイオン化から解離用レーザーを照射するまでの時間の制御を再現性よく行える装置がないために測定データの誤差は大きい．

ローダミン6Gは窒素レーザーでのイオン化により一重項または三重項の高いエネルギーレベルに励起され，大部分が $T_1$ 状態に緩和していると思われる．

## 5.7 ローダミン6Gイオンの解離のバッファーガス圧依存性

イオン化3秒後から解離用レーザー光を照射しはじめた場合，バッファーガスの圧力によって解離の仕方が異なったので，この節では解離のバッファーガス圧依存性を調べる．

### (I)測定手順

解離用のレーザー光（CW-YAGレーザーの2倍波）のパワーは $1\text{W}/\text{cm}^2$ （ビーム径は2mm）で，イオン化3秒後より30秒間照射した．サンプルはローダミン6Gである．バッファーガスは窒素ガスである．解離生成物の質量分析はTOF法によって行った．

測定は次のような手順で行った．

- 1)窒素レーザー光を照射して，ローダミン6Gをイオン化する．
- 2)3秒間ローダミン6Gイオンを蓄積後，解離用レーザー光を30秒間照射し解離を起こさせる．
- 3)TOF法により質量分析を行う．
- 4)1)から3)をバッファーガスの圧力を変えて行う．

### (II)測定結果

親イオンと娘イオン強度のバッファーガス圧依存性の質量スペクトルを図5-18に示す．閉じ込め用RFの条件は， $V_{ac} = 200\text{V}$ ， $\Omega = 600\text{kHz}$ で，トラップ電極全体をアースポテンシャルより70V浮かしてあり，2段目の加速電圧は-500Vである．

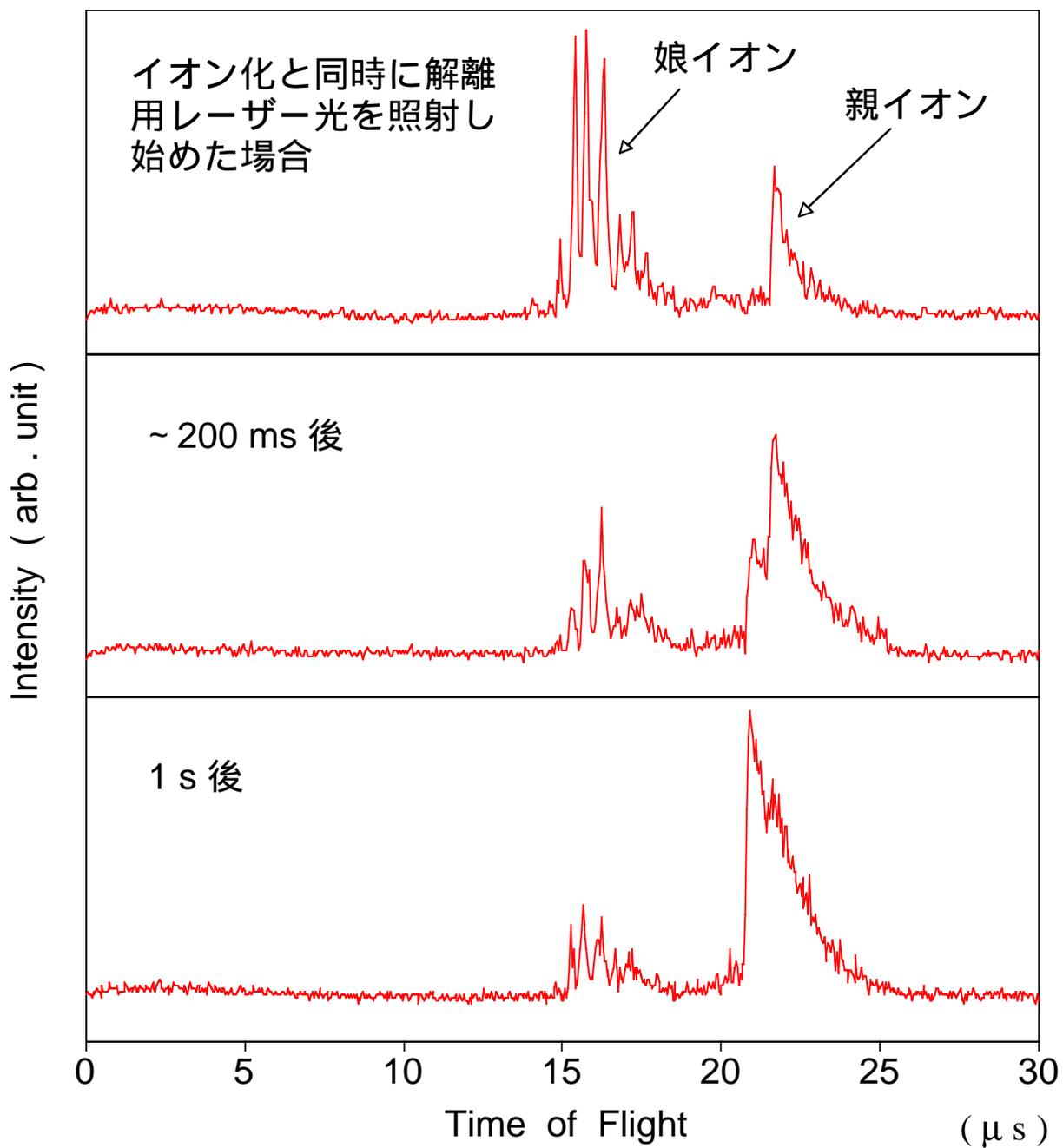


図5-17 イオン化後解離のレーザー光を照射し始めるまでの時間依存性の質量スペクトル。

$V_{ac} = 150V$  ,  $W = 500kHz$ で、トラップ電極全体をアースポテンシャルより150V浮かしてある。2段加速電圧は-400V。レーザー光波長 = 532nm

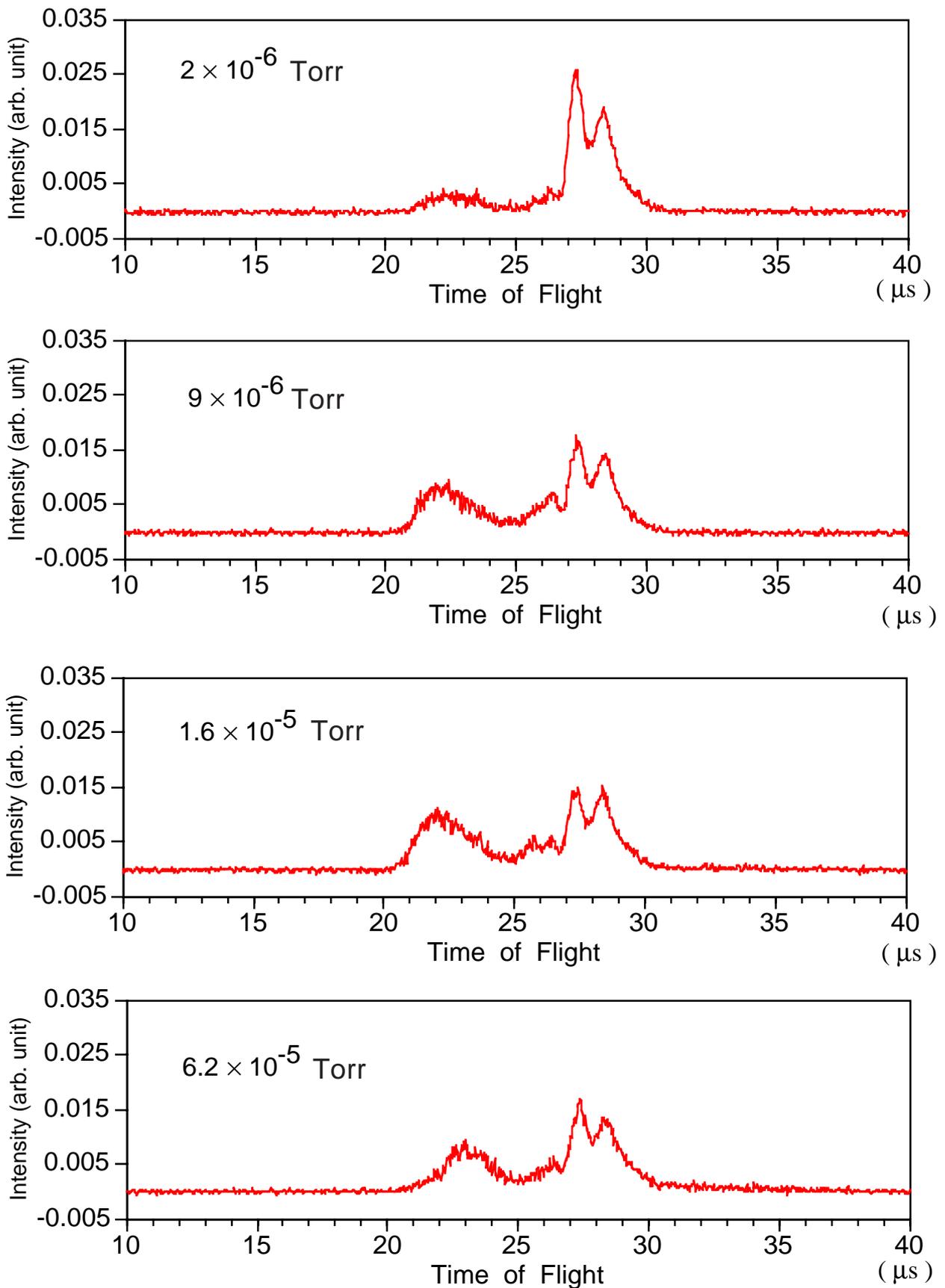


図5-18 解離のバッファガス圧依存性

$V_{ac} = 200V$  ,  $W = 600kHz$ で , トラップ電極全体をアースポテンシャルより70V浮かしてある . 2段加速電圧は-500V . レーザー光波長 = 532nm . バッファガスは窒素ガスである .

### (III)考察

図5-18より， $1 \times 10^{-5}$  Torr程度まではバッファーガスの圧力が高くなるにつれ解離がよく起こっており，それ以上ではほぼ一定である．一般に真空中に孤立した状態では振動レベル間の緩和は起こりにくく，光子の吸収・放出を繰り返すうちに高い振動レベルに分子イオンが分布し，これらの分子イオンはもはや光子を吸収することが出来なくなる．この実験の場合，バッファーガスの圧力が低い時は何度か光子の吸収・放出を繰り返すうち $S_0$ と $S_1$ 間の吸収が起こらなくなり，解離が起こりにくいと考えられる．しかしバッファーガスの圧力が高い場合，ローダミン6Gイオンとバッファーガスとの衝突でローダミン6Gイオンの $S_0 \cdot S_1 \cdot T_1$ 状態の振動レベルの緩和がおこり， $S_0$ と $S_1$ 間のレーザー光の吸収・放出を繰り返すことが可能となり，解離がよく起こる．この実験結果はこの振動レベル間の緩和が $1 \times 10^{-5}$  Torr程度で光子吸収による振動励起と平衡状態になることを示している．

ここで $1 \times 10^{-5}$  Torrでイオンとバッファーガスがどの程度の頻度で衝突するかを求める．トラップ内のイオンの運動エネルギーは数eV程度であるので，イオンの速さは(3.2)式より1000m/s程度である． $1 \times 10^{-5}$  Torrでのバッファーガスの密度は $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ である．反応断面積を $100 \text{ \AA}^2$ 程度と仮定すると，イオンとバッファーガスの衝突回数は100回/s程度である． $S_1$ から $T_1$ への遷移確率は数%であるといわれている．また5.3節，5.4節で求めた結果より $S_0$ から $T_1$ への励起は1回/s程度であるから， $S_0$ から $S_1$ への励起はこれより一桁程度大きい頻度で起こると考えられる．10回程度の衝突で振動レベルの緩和が起こるとすれば， $1 \times 10^{-5}$  Torr程度で衝突による振動レベルの緩和と光子吸収による振動励起と平衡状態になることになり，実験データを少なくとも定性的には説明できる．

## 6章 まとめ

本研究では，Paul trapを用いた質量分析法に関する種々の基礎技術を確立した．また，この技術を用いた光化学反応の一例としてヨウ素分子イオンと色素分子イオンのレーザー光による解離を観測し，検討を行った．

### 6.1 Paul trapを用いた質量分析法

3章におけるPaul trapを用いた質量分析法にはいくつかの原理の異なる分析法がある．それらの特性を確かめ，次のようなことが明らかになった．

- 1) TOF法ではトラップ電極内でのイオンの広がりや閉じ込め用RFの影響のため，分解能が良くならない．これらの影響を打ち消すような強い電場で加速し，飛行距離をのばすことで分解能が良くなる可能性はある．
- 2) rf共鳴排出法の周波数掃引では，共鳴用rfの周波数を掃引することにより共鳴用rfの周波数純度が悪くなるため分解能を上げることができなかった．
- 3) rf共鳴排出法の閉じ込め用RFの振幅掃引では，掃引速度を遅くし，かつ共鳴用rfの振幅をできるだけ小さくすることにより，質量100あたりで分解能60を実現した．ただし，トラップから出てくるイオンの検出効率は悪くなる．
- 4) 安定領域を用いた質量分析法，rf共鳴排出法ではイオンを一方向に引き出せないため検出感が悪い．
- 5) 研究内容で要求される分解能・感度・質量範囲などにより，目的に応じた質量分析法を選ぶ必要がある．

### 6.2 ヨウ素分子イオンの光解離

4章におけるヨウ素分子イオンを蓄積とアルゴンレーザー光による光解離反応の研究で以下のようなことが明らかになった．

- 1) この実験を行った条件での $I_2^+$ の蓄積寿命は110秒であった．この値は条件を変えてももっと延ばすことが可能である．
- 2) 中性のガスがまわりにあることで寿命が極端に短くなった．これは蓄積されているイオンより中性分子あるいは原子との質量が非常に小さいときは衝突によりイオンが冷却されるが，それほど小さくない場合は加熱されるためである．

- 3)  $I_2^+$ は主に457.9nmのレーザー光を吸収して解離することが分かった．このとき解離は1フォトンの吸収で起こることも確かめられた．
- 4) イオントラップを用いれば，真空中の $I_2^+$ の解離のように反応時間の長い現象を観測できることが実証された．
- 5) 今後，300nmから500nm付近での波長掃引か，アルゴンレーザー光と赤外レーザー光を同時に照射し赤外レーザーの波長スキャンを行えるようになれば，解離を見ることによって $I_2^+$ の振動準位に関するデータが得られる可能性もあり，今まではほとんど報告されていない $I_2^+$ の電子状態の実測が可能であると思われる．

### 6.3 色素分子イオンの光解離反応

5章における色素分子イオンの蓄積とCW-YAGレーザー光の2倍波による光解離反応の研究により次のようなことが明らかになった．

- 1) ブラウン管の電子銃の一部分を改良した円筒3つからなるイオントラップを用いてローダミン6Gイオンをほとんど失うことなしに20時間以上蓄積することが出来た．
- 2) 溶液中では解離しにくいローダミン6G・サフラニンTイオンも，真空中に孤立した状態では532nmのレーザー光を吸収して比較的容易に解離することが分かった．
- 3) ローダミン6Gイオンは準安定励起状態を経由した2光子吸収で解離する．この準安定励起状態は $T_1$ 状態であり，寿命は $\sim 1s$ である．溶液中の $T_1$ 状態の寿命は $\sim 3ms$ であり，真空中に孤立した状態であるため寿命がのびている．この寿命が長いことが解離の起こりやすい原因である．
- 4) ローダミン6Gは窒素レーザーでイオン化直後は準安定励起状態 $T_1$ に多く分布しており，1光子の吸収で解離する．

## 6.4 今後の課題

- 1) イオントラップを用いた質量分析の分解能を向上させ，解離生成物の質量を決める．
- 2) 波長掃引可能なレーザーを導入し，分子イオンの光解離の波長依存性を観測し，エネルギー状態に関する情報を得る．
- 3) 緩衝ガスの種類や圧力による解離過程の変化を観測することで，励起状態の緩和過程の研究を行う．
- 4) 真空中に孤立した状態の分子イオンのレーザー誘起蛍光の観測により，エネルギー状態について現在溶液中や固体中のイオンについて得られているより多くの情報が得られる可能性があり，新しい学問分野への展望が期待される．

## 謝辞

本研究を進めるにあたって、終始ご指導して下さいました木村正広先生に深く感謝いたします。松尾武清先生をはじめ松尾研究室の皆さまには多くの貴重な助言とご指導をいただきました。深く感謝いたします。また大阪大学理学部の櫛田研究室の皆さまにも非常に多くの貴重な助言とご指導をいただき、深く感謝しております。

平成8年2月

## 参考文献

- 1) H. G. Dehmelt: *Advances in Atomic and Molecular Physics*, **3** (1967), 53.; *Advances in Atomic and Molecular Physics*, **5** (1969), 109.
- 2) L. S. Brown and G. Gabrielse: *Rev. Modern. Phys.*, **58** (1986), 233.
- 3) D. J. Wineland and W. M. Itano: *Phys. Rev.*, **A20** (1979), 1521.
- 4) V. W. Paul and H. Steinwedel: *Z. Naturforschg*, **8a** (1953), 448.
- 5) V. W. Paul: *Rev. Modern. Phys.*, **62-3** (1990).
- 6) W. Neuhauser, M. Hohenstatt, P. E. Toschek, and H. D. Dehmelt: *Phys. Rev.*, **A22** (1980), 1137.
- 7) G. C. Stafford Jr., P. E. Kelley, J. E. P. Syka, W. E. Reynolds and J. F. J. Todd: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes.*, **60** (1984), 85-98.
- 8) R. E. Kaiser, R. G. Cokks, G. C. Stafford, J. E. P. Syka and P. H. Hemberger: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes.*, **106** (1991), 78-115.
- 9) J. C. Schwartz, J. E. P. Syka and I. Jardine: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2** (1991), 198-204.
- 10) Benjamin M. Chien, Steven M. Michael and David M. Lubman: *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **7** (1993), 837.
- 11) M. N. Benilan and C. Audoin: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **11** (1973), 421.
- 12) J. L. Duchêne, C. Audoin and J. P. Schermann: *Metrologia*, **13** (1977), 157.
- 13) H. G. Gaboriaud, M. Desainfuscien and R. G. Brewer: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **41** (1981), 109.
- 14) S. Hayakawa: *質量分析*, **41-3** (1993), 121-158.
- 15) R. G. Cooks, K. A. Cox: *Biological Mass Spectrometry Present and Future*, Wiley, 179-197.
- 16) K. P. Huber and G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure IV Constants of Diatomic Molecules (Van Nostrand Reinhold Company)*, 330-355.
- 17) Y. Moriwaki, M. Tachikawa, Y. Maeno, T. Shimizu: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992), L1640-L1643.